

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara Cristina Vintena Arantes

Filmes baseados em PVA e Grafeno para Aplicações Biomédicas

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação da

**Professora Doutora Maria Conceição Jesus Rego
Paiva**

e da

Professora Doutora Natália Maria Araújo Alves

abril 2018

DECLARAÇÃO

Nome: Sara Cristina Vintena Arantes

Endereço eletrónico: saraarantes1994@gmail.com Telefone: 916653725

Portador do Cartão de Cidadão número: 14615002

Título da dissertação: Filmes baseados em PVA e Grafeno para Aplicações Biomédicas

Orientadores:

Professora Doutora Maria Conceição Jesus Rego Paiva

Professora Doutora Natália Maria Araújo Alves

Ano de conclusão: 2018

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros.

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação marca o culminar de uma grande etapa da minha vida e quero expressar o meu sincero agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para esta realização:

Em primeiro lugar quero agradecer às minhas orientadoras, à professora Maria Conceição Paiva e à professora Natália Alves não só por toda a orientação prestada, mas também pelos conhecimentos importantes que me transmitiram, conselhos e disponibilidade durante todo o trabalho.

Em segundo lugar, ao Engenheiro Maurício e a todos os técnicos dos laboratórios por toda a simpatia e disponibilidade em ajudar em todos os ensaios que foram realizados.

Também não poderia deixar de agradecer à Eunice Cunha por toda a disponibilidade, ajuda e transmissão dos seus conhecimentos nesta área que foram cruciais para a realização deste projeto.

Agradecer a todas as pessoas que me acompanharam no laboratório que tornaram o ambiente muito agradável e sempre com boa disposição. Em especial à Elsa, Joana, Duarte e Daniel.

Sem dúvida que ao longo destes 5 anos tive a oportunidade de conhecer pessoas novas que me acompanharam e ajudaram a crescer mais e criaram um espírito de entreajuda essencial para a realização de um bom trabalho. Em especial à Joana Mota, Sónia Costa e Leonor Barbosa por todos os bons momentos e presença ativa. Aos meus bons amigos Combatentes que não irei citar nomes porque eles sabem quem são, um obrigado pelo companheirismo e momentos de boa disposição que contribuíram para o incentivo da realização deste trabalho.

À minha eterna amiga e companheira “de casa” Helena por toda a amizade e por todos os conselhos e ajuda, e sobretudo pela paciência em aturar-me ao longo de todos estes anos.

Por último, mas não menos importante, à minha família, em especial ao meu pai pelo apoio incondicional e toda a ajuda, que sem dúvida se sacrificou para que eu me tornasse aquilo que sou hoje.

Por todos os momentos no Departamento de Engenharia de Polímeros, na Residência dos Combatentes e outras ocasiões, um muito OBRIGADO a TODOS!!

RESUMO

A aplicação de cargas em polímeros, tais como grafite, nanotubos de carbono, fulerenos e mais recentemente o grafeno, tem atraído a atenção de investigadores que procuram a produção de materiais compósitos com propriedades especiais. Para melhorar as propriedades, sobretudo mecânicas, elétricas e térmicas, dos compósitos tem sido estudada a incorporação destas em polímeros e a sua influência sobre as propriedades dos compósitos resultantes.

Neste trabalho estudou-se a influência da incorporação de grafite e grafeno em poli(álcool vinílico) (PVA), com o objetivo de produzir filmes de PVA e seus compósitos com propriedades melhoradas. Deste modo, foram produzidos filmes compósitos com PVA e grafite, assim como grafite exfoliada, preparados por uma técnica de mistura em solução. As soluções de grafite exfoliada foram preparadas pela técnica de funcionalização não-covalente em solução aquosa. Foi estimada uma incorporação até 10 wt% de grafite como reforço.

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas por ensaios de tração uniaxial e foram medidas as propriedades elétricas. Em relação à condutividade elétrica, os valores aumentaram com a incorporação de grafite na matriz polimérica. O contrário sucedeu-se nas propriedades mecânicas que não foram melhoradas, pois os filmes tornaram-se mais frágeis. As características térmicas e a estabilidade térmica dos filmes foram avaliadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), respetivamente. Os resultados de DSC revelaram que a incorporação de cargas não influenciou as temperaturas de transição vítrea e fusão e não tem um efeito significativo no grau de cristalinidade. No entanto, a partir do ensaio de TGA indicou que a adição de grafite pode levar a um atraso da degradação térmica. Por fim, foi também realizada a análise de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e de permeabilidade ao vapor de água dos filmes produzidos. As imagens SEM revelaram uma boa interface entre o polímero e a matriz polimérica. Relativamente ao ensaio de permeabilidade os filmes compósitos com grafite demonstraram ter um comportamento semelhante à matriz.

Palavras-chave: Compósitos, Poli(álcool vinílico), Grafite, Grafeno, aplicações biomédicas.

ABSTRACT

The application of fillers in polymers, as graphite, carbon nanotubes, fullerenes and more recently graphene, has attracted the attention of researchers seeking the production of composite materials with special properties. To improve the properties of composite materials, mainly mechanical, electrical and thermal, the incorporation of these and their influence on the properties of resulting composites have been studied.

In this work it was studied the influence of the incorporation of graphite and graphene in poly(vinyl alcohol) (PVA), with the purpose of producing PVA films and their composites with improved properties. In this way, composite films with PVA and graphite were produced, as well as exfoliated graphite, prepared by a mixing technique in solution. The exfoliated graphite solutions were prepared by the non-covalent functionalization technique in aqueous solution. It was estimated an incorporation of up to 10 wt% of graphite as reinforcement.

The mechanical properties of the films were evaluated by uniaxial tensile tests and the electrical properties were measured. As regards the electrical conductivity, the values increased with the incorporation of graphite in the polymeric matrix. The opposite was observed in mechanical properties, which weren't improved, since the films became more fragile. The thermal characteristics and the thermal stability of the films were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The DSC results revealed that the incorporation of fillers didn't influenced the glass transition and fusion temperatures and didn't have a significant effect on the degree of crystallinity. However, from the TGA test it was possible to conclude that the addition of graphite may lead to a delay of thermal degradation. At last, it were also performed the analysis of scanning electronic microscopy (SEM) and water vapour permeability of the films produced. The SEM images revealed a good interface between the filler and the polymeric matrix. Concerning the water vapour permeability test, the composite films with graphite showed a similar behaviour to the matrix.

Keywords: Composites, Poly(vinyl alcohol), Graphite, Graphene, biomedical applications.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xi
Índice de Figuras	xiii
Índice de Tabelas	xvii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Enquadramento	3
1.2 Objetivos e planeamento do trabalho	4
1.3 Organização da dissertação.....	5
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Grafeno.....	9
2.1.1. Estrutura	9
2.1.2. Propriedades.....	10
2.1.3. Técnicas de produção em massa.....	10
2.1.4. Funcionalização do grafeno.....	12
2.1.5. Aplicações.....	15
2.2 Poli(álcool vinílico).....	16
2.2.1. Estrutura química	16
2.2.2. Solubilidade e influência do grau de hidrólise	17
2.2.3. Biodegradação	18
2.2.4. Aplicações.....	21
2.3 Compósitos de PVA e Grafeno	22
2.3.1. Método de mistura em solução.....	23
2.3.2. Métodos de produção de filmes compósitos.....	24
2.3.3. Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos.....	27
CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1 Materiais.....	37

3.1.1.	Obtenção do grafeno	38
3.1.2.	Método de preparação dos compósitos	38
3.1.3.	Caraterização dos filmes.....	40
3.1.3.1.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	40
3.1.3.2.	Termogravimetria (TGA)	40
3.1.3.3.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	41
3.1.3.4.	Ensaio mecânicos	43
3.1.3.5.	Propriedades elétricas.....	45
3.1.3.6.	Permeabilidade ao vapor de água	46
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS		47
4.1	Produção e Caracterização dos filmes compósitos	49
4.1.1.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	50
4.1.2.	Análise Termogravimétrica (TGA)	53
4.1.3.	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	55
4.1.4.	Caracterização mecânica.....	59
4.1.5.	Propriedades elétricas	63
4.1.6.	Permeabilidade ao vapor de água	65
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....		67
Propostas para trabalhos futuros		71
Referências Bibliográficas		73
Anexos		85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Au – Ouro

BDH – β - dicetona hidrólase (*β -diketone hydrolase*)

Cu – Cobre

DMA – Dimetilacetamida

DMF – N-dimetilformamida

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

G – Grafeno puro

GBL – γ -butirolactona

GO – Óxido de grafeno

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

LbL – Camada-por-camada (*Layer-by-layer*)

m – Metro

mol/dm³ – mole por decímetro cubico (concentração molecular)

mg/mL – miligramas por mililitro

MWCNTs – Nanotubos de carbono

Ni – Níquel

nm – nanômetros

NMP – N-metilpirrolidona

PCA – Ácido 1-pirenocarboxílico (*acid 1-pyrenecarboxylic*)

Pd – Paládio

P(H₂O) – Permeabilidade ao vapor de água

PS- Poliestireno

Pt – Platina

PVA – Álcool polivinílico

PVAc – Polivinil acetato

PVADH – Álcool polivinílico oxidase (*PVA oxidase*)

Py-NH₂ – 1-pirenoaminometil

Py(SO₃)₄ – Sal sódico do ácido 1,3,6,8-tetra pirenotetrassulfônico

rGO – Óxido de grafeno reduzido

Ru – Ruténio

SAO – Álcool oxidase secundária (*secondary alcohol oxidase*)

SDBS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

SEM – Microscopia eletrónica de varrimento

SiO₂ – Silício

TGA – Análise Termogravimétrica

T_f- Temperatura de fusão (°C)

T_g- Temperatura de transição vítrea (°C)

VAc – Acetato de vinilo

WVT – Transmissão de vapor de água (*water vapor transmission*)

wt% – Percentagem em massa

μm – Micrómetros

°C – Graus centígrados

°C/min – Graus centígrados por minuto

Ω – Ohm

Ø – Fração mássica de partículas

ρ - Resistividade volumétrica (Ω.m)

σ - Condutividade elétrica (S/m)

χ_c- Grau de cristalinidade (%)

ΔH_f- Entalpia de fusão (J/g)

ΔH_{f0}- Entalpia de fusão da amostra 100% cristalina (J/g)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura: (a) grafeno, (b) grafite, (c) orbitais atômicas p disponíveis para formar ligações π [15].	9
Figura 2. Representação da estrutura química: (a) óxido de grafeno reduzido; (b) óxido de grafeno [29].	11
Figura 3. Estrutura molecular de derivados de pireno.	14
Figura 4. Representação da interação de uma molécula de PCA com a superfície do grafeno [48].	14
Figura 5. Estruturas químicas de derivados de pireno [51].	15
Figura 6. Representação esquemática da sequência da síntese de PVA.	16
Figura 7. Mecanismos de biodegradação do PVA por SAO/PVADH e BDH [63].	19
Figura 8. Variação da distribuição de peso molecular do PVA88 na presença da cultura mista bacteriana [76].	20
Figura 9. Perfis de biodegradação de amostras de PVA em testes respiratórios [74].	20
Figura 10. Aplicações do Poli(álcool polivinílico).	21
Figura 11. Representação esquemática da dispersão das folhas de grafeno e influência da quantidade de cargas, adaptado de [92].	23
Figura 12. Representação esquemática do processo sob ultrassons de grafeno e PVA [94].	24
Figura 13. Representação da configuração das camadas e respectivas ligações entre o PVA e GO [101].	25
Figura 14. Esquema representativo da técnica evaporação do solvente, adaptado de [112].	25
Figura 15. Representação: (a) imagem SEM (b) curvas tensão-deformação dos nanocompósitos por LbL : PVA puro (linha verde) , PVA/GO (linha vermelha) ; PVA/GO por evaporação do solvente (linha azul) [103].	26
Figura 16. Propriedades mecânicas dos compósitos PVA/Grafeno: (a) curvas tensão-deformação, (b) Resistência à tração e deformação de rotura [92].	27
Figura 17. Resultados: (a) Curvas de análise termo gravimétrica (TGA) dos diferentes materiais; (b) Curvas tensão – deformação [3].	28

Figura 18. Curvas de tensão - deformação para compósitos: (a) PVA/GO; (b) PVA/rGO [104].	28
Figura 19. Resultados experimentais para os filmes compósitos PVA/ GO e PVA/rGO : (a) Módulo de Young ; (b) Tensão de cedência [104].	29
Figura 20. Representação : (a) curvas TGA ; (b) Curvas da 1° derivada [96].	30
Figura 21. Curvas de DSC para sete ciclos: (a) PVA, (b) PVA/GO 0.3 wt%, (c) PVA/GO 0.9 wt%; (d) Perda de peso para o PVA, PVA/GO 0.3 wt% e 0.9 wt% durante os sete ciclos [106]	31
Figura 22. Imagens SEM das superfícies fraturadas: (a) PVA puro; (b) PVA com 0.5 wt%; (c) PVA com 1 wt% [107].	32
Figura 23. Imagens SEM : (a) PVA puro; (b) PVA/rGO 2 wt% [108].	32
Figura 24. Condutividade elétrica em função da percentagem de carga [108].	33
Figura 25. Estrutura química do pireno funcionalizado.	37
Figura 26. Solução de PVA com grafite e respetivo equipamento utilizado.	39
Figura 27. Curva típica de decomposição térmica de um material, adaptado de [109].	41
Figura 28. Curva típica de uma análise DSC [109].	42
Figura 29. Representação do molde para as amostras da tração: a) provete b) moldura de papel.	43
Figura 30. Representação do gráfico tensão-deformação: (a) Ponto de Cedência; (c) Ponto de Rotura.	44
Figura 31. Representação macroscópica do filme de PVA e os compósitos PVA/Micrograf. ...	49
Figura 32. Imagens obtidas por SEM do PVA, PVA/Micrograf 3% e PVA/Micrograf 10%.	51
Figura 33. Imagens obtidas por SEM do PVA, PVA/Micrograf PY 3% e PVA/Micrograf PY 10%.	52
Figura 34. Curvas TGA dos compósitos PVA/Micrograf e respetivas curvas da primeira derivada.	53
Figura 35. Curvas TGA dos compósitos PVA/Micrograf PY e respetivas curvas da primeira derivada.	54
Figura 36. Curvas resultantes do ensaio de DSC relativas ao 1ºAquecimento, 2ºAquecimento e Arrefecimento para: (a) PVA; (b) PVA/Micrograf 0.5%; (c) PVA/Micrograf 1%; (d) PVA/Micrograf 3%; (e) PVA/Micrograf 5%; (f) PVA/Micrograf 10%.	56

Figura 37. Curvas resultantes do ensaio de DSC relativas ao 1º Aquecimento, 2º Varrimento e Arrefecimento para: (a) PVA/Micrograf PY 0.5%; (b) PVA/Micrograf PY 1%; (c) PVA/Micrograf PY 3%; (d) PVA/Micrograf PY 5%; (e) PVA/Micrograf PY 10%.....	57
Figura 38. (a) Temperatura de transição vítrea, (b) Temperatura de fusão, (c) Capacidade calorífica, (d) Entalpia de fusão, (e) Grau de cristalinidade do PVA em função do tipo e da percentagem de reforço.....	58
Figura 39. Curvas tensão-deformação representativas para (a) compósitos PVA/Micrograf, (b) compósitos PVA/Micrograf PY.....	60
Figura 40. Propriedades mecânicas: (a) Tensão de cedência, (b) Módulo de Young, (c) Tensão de rotura, (d) Deformação de rotura para PVA e seus compósitos.....	61
Figura 41. Condutividade elétrica em função da percentagem de carga.	63
Figura 42. Resultados de permeabilidade obtidos para: PVA, PVA/Micrograf (0.5%,3%,10%) e PVA/Micrograf PY (0.5%,3%,10%).	65
Figura 43. Ficha técnica da grafite.	87
Figura 44. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf 3%.	88
Figura 45. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf 10%.	88
Figura 46. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf PY 3%.	89
Figura 47. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf PY 10%.	90
Figura 48. Curvas 2º Aquecimento do PVA e compósitos PVA/Micrograf.....	91
Figura 49. Curvas 2º Aquecimento do PVA e compósitos PVA/Micrograf PY.....	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do grafeno.....	10
Tabela 2. Propriedades do PVA.....	37
Tabela 3. Designação dos compósitos.	38
Tabela 4. Valores obtidos no ensaio TGA.....	55
Tabela 5. Resultados de DSC para o PVA e os diferentes compósitos.	59
Tabela 6. Resultados das propriedades mecânicas.	62
Tabela 7. Resultados da resistividade e condutividade elétrica do PVA e dos compósitos.	64

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO

O desenvolvimento de materiais compósitos para aplicações biomédicas tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Atualmente já existem materiais compósitos para diversas finalidades desde órgãos artificiais, dispositivos médicos, próteses, entre outros [1].

O grafeno é um material bastante promissor que consiste numa rede hexagonal formada por átomos de carbono ligados entre si [2]. Este material apresenta excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. É devido a estas características que o grafeno é amplamente utilizado como reforço numa matriz polimérica [3]. Além disso, o grafeno atraiu o interesse académico e industrial pois permite melhorar drasticamente as propriedades com baixas quantidades, como por exemplo 0.3, 0.5 e 1 wt%, quando utilizado como reforço.

O Poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero versátil com uma ampla gama de aplicações e possui excelentes características tais como solubilidade, em solventes como dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF) e água, boa resistência à tração e à abrasão, boas propriedades barreira a gases e baixa permeabilidade [4–6]. Além disso, é um material biocompatível, biodegradável, inodoro e não tóxico [7]. Devido a estas características o PVA é cada vez mais aplicado na área biomédica, como por exemplo em sistemas de libertação de fármacos e implantes [8][9].

Para melhorar as características do PVA pode ser adicionado à matriz cargas de reforço tais como grafite e grafeno. A adição deste tipo de cargas não só permite a melhoria das propriedades mecânicas e térmicas como é também possível obter outras características como condutividade elétrica [3][10].

Assim, na presente dissertação pretende-se preparar compósitos baseados em PVA e grafite, bem como PVA e grafite exfoliada que possam ser aplicados na área biomédica. Deste modo, este trabalho contribui para o desenvolvimento de compósitos à base destes materiais, uma vez que ainda não existe muitos trabalhos neste campo. Além disso, o potencial para aplicações biomédicas com estes compósitos também não tem sido muito explorado.

1.2 OBJETIVOS E PLANEAMENTO DO TRABALHO

Na presente dissertação pretende-se produzir filmes compósitos de PVA/grafite e PVA/grafite exfoliada por evaporação de solvente e estudar o efeito da incorporação deste tipo de cargas de reforço na matriz do poli(álcool vinílico). Para analisar este efeito, é necessário produzir filmes compósitos com diferentes percentagens de carga.

Neste estudo pretende-se ainda estudar o efeito da funcionalização da grafite de modo a analisar a influência da dispersão das folhas de grafeno.

De forma a ser possível alcançar estes objetivos, foi planeada uma sequência de tarefas:

- 1 – Preparação das suspensões aquosas da matriz polimérica PVA;
- 3 – Preparação de suspensões de grafite exfoliada;
- 4 – Preparação das soluções aquosas PVA/Grafite e PVA/Grafite exfoliada;
- 2 – Produção dos filmes de PVA e compósitos com 0.5, 1, 3, 5 e 10wt%;
- 3 – Estudo da permeabilidade ao vapor de água dos filmes obtidos;
- 4 – Caracterização das propriedades elétricas através da medição da condutividade elétrica;
- 5 – Caracterização das propriedades mecânicas dos filmes através do ensaio de tração;
- 6 – Caracterização morfológica por microscopia eletrónica de varrimento (SEM);
- 7 – Caracterização das propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varrimento (DCS);
- 8 – Análise dos resultados experimentais obtidos.

Deste modo, é possível estudar a influência das cargas na matriz polimérica e o efeito que estas provocam nas propriedades finais dos filmes produzidos.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação encontra-se subdividida em cinco capítulos.

No Capítulo 1 é apresentada uma introdução ao trabalho, os principais objetivos e a sequência de tarefas planeadas para este estudo.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica acerca do grafeno e PVA, assim como métodos de mistura, métodos de produção e propriedades de compósitos à base destes dois materiais.

No Capítulo 3 são descritos os materiais e o método de preparação utilizado para a obtenção do grafeno e produção dos compósitos. É apresentado também o procedimento experimental utilizado para cada ensaio de caracterização.

No Capítulo 4 encontra-se a apresentação e discussão de todos os resultados experimentais.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões resultantes do trabalho desenvolvido, assim como algumas propostas para trabalhos futuros de investigação.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GRAFENO

2.1.1. Estrutura

O grafeno é conhecido como um alótropo do carbono que consiste numa camada com espessura de um átomo de carbono, com a mesma estrutura de cada camada da grafite (Figura 1 (b)) [11]. Em 2004, um grupo de físicos Andre Geim e Kostya Novoselov, foram reconhecidos por conseguirem isolar uma camada de grafeno pela técnica da clivagem micromecânica [12]. Subsequentemente, este tem sido alvo de mais investigação devido às suas propriedades elétricas, óticas e térmicas o que o torna muito promissor em diversas aplicações [13]. O grafeno consiste numa estrutura bidimensional (2D) de átomos de carbono com hibridação sp^2 formando uma rede hexagonal com um comprimento de ligação C-C de 0.142 nm. A estrutura desta rede é explicada pela hibridação sp^2 em que cada átomo de carbono forma ligações σ com três átomos de carbono adjacentes num mesmo plano formando ângulos de 120° entre si [14][15]. Assim, em cada átomo de carbono encontra-se um elétron livre numa orbital p perpendicular ao plano da rede estrutural (Figura 1 c)). Os elétrões formam ligações π que originam uma orbital deslocalizada por todo o plano dos átomos de carbono, e que são responsáveis pela elevada condutividade elétrica deste material tornando o grafeno um bom condutor. Assim, o resultado é uma estrutura constituída por átomos de carbono ligados entre si formando uma rede hexagonal planar (Figura 1 (a)) [2].

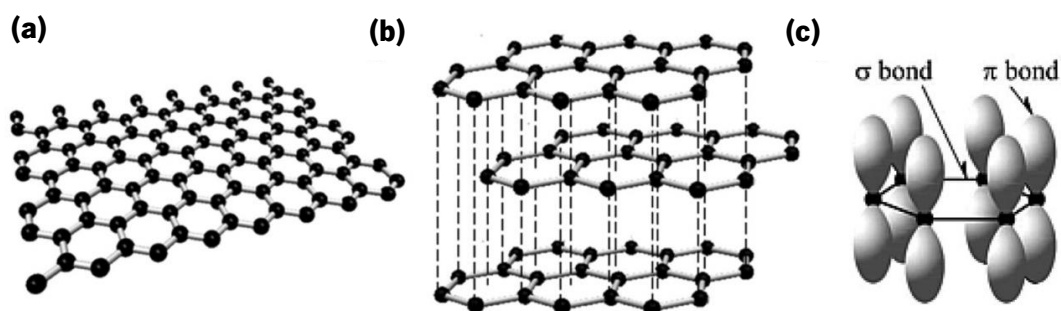


Figura 1. Representação da estrutura: **(a)** grafeno, **(b)** grafite, **(c)** orbitais atômicos p disponíveis para formar ligações π [15].

2.1.2. Propriedades

Como referido anteriormente, o grafeno apresenta uma estrutura molecular característica que é responsável pela elevada condutividade elétrica. Apresenta valores de mobilidade eletrónica até $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente [11,12]. O valor de resistividade que uma folha de grafeno pode apresentar é $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, sendo inferior ao valor da resistividade da prata [18]. Os valores experimentalmente obtidos para a condutividade térmica são aproximadamente 5000 W/mK, sendo superior à do diamante [19].

Relativamente às propriedades mecânicas, este material é caracterizado por apresentar um elevado módulo de Young podendo atingir valores de 1100 GPa, sendo mais forte que aço [20]. Outra característica atrativa no grafeno é a transmissão da luz branca, de que apenas absorve 2.3% [21].

Na tabela que se segue encontram-se resumidas as principais propriedades do grafeno.

Tabela 1. Principais propriedades do grafeno.

Propriedade	Valores
Mobilidade eletrónica (à T_{am})	$2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Condutividade térmica	5000 W/mK
Módulo de Young	1100 GPa
Transmitância	97.7%

2.1.3. Técnicas de produção em massa

O grafeno pode ser obtido por diversos métodos experimentais. Pode ser produzido sob a forma de grafeno puro (G), óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), ou na forma de nanoflocos com um pequeno número de folhas de grafeno (FLG, de “few layer graphene”) de acordo com o método de produção. Atualmente existem vários métodos de produção do grafeno, tais como exfoliação mecânica, deposição química de vapor e métodos de exfoliação química. O método para a produção de grafeno depende das aplicações pretendidas, uma vez que o GO, rGO e G e FLG apresentam diferentes características [17–20].

O GO apresenta grupos funcionais contendo oxigénio o que permite uma boa dispersão e estabilização da folha em solventes polares, como por exemplo a água. Contudo a produção deste

material é evitada por envolver a utilização de grandes quantidades de ácidos oxidantes, assim como outros compostos oxidantes, o que torna um processo pouco amigo do ambiente [26]. Estudos também provaram que tanto o GO como rGO, apresentam defeitos na sua estrutura, tais como não-homogeneidade e “buracos” na rede hexagonal, que comprometem características como as propriedades mecânicas e a condutividade elétrica (Figura 2)[27][28]. Assim, recentemente estudos focam-se na produção do grafeno sob a forma de FLG.

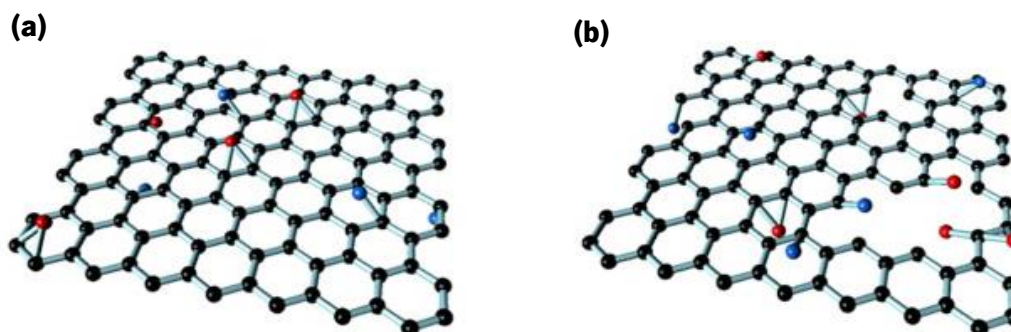


Figura 2. Representação da estrutura química: **(a)** óxido de grafeno reduzido; **(b)** óxido de grafeno [29].

A exfoliação micromecânica é um método simples, também conhecido como o método da “fita adesiva”. A grafite é exfoliada com uma fita adesiva, com a qual se transfere para um substrato de silício (SiO_2). A exfoliação das camadas de grafite é provocada quando essa mesma fita é removida. Este método é considerado o melhor em termos de qualidade elétrica, contudo não é vantajoso para produção em massa [14][30]. Além disso, só pode isolar pequenas quantidades de grafeno e é um processo laborioso [13].

Um método distinto é a deposição química que emergiu como uma técnica versátil e comercialmente viável. Nesta técnica é utilizada uma superfície metálica como substrato, que se coloca numa atmosfera contendo gases ricos em carbono. Os átomos de carbono dissolvem-se no metal a altas temperaturas e agrupam-se em ligações sp^2 para promover a formação de folhas de grafeno. Diversos metais foram estudados para a aplicação neste método, tais como Cu, Ni, Pt e Ru. No entanto Ni e Cu são os dois metais de transição mais propícios para sintetizar o grafeno. Estes permitem a formação de folhas de grafeno com facilidade numa ampla área [31][32]. Contudo, estudos provam que o crescimento de grafeno progride mais rápido em substratos de Cu [30]. Este método tem as suas desvantagens e para tal, estudos demonstram que as propriedades eletrônicas e químicas do grafeno são fortemente afetadas pelo substrato [33]. Tal

como o método anterior, a deposição química não é considerada um método conveniente para produzir grafeno em massa [30].

Um processo químico é a exfoliação em fase líquida, que promove a dispersão da grafite em solventes orgânicos ou soluções aquosas com o auxílio de ultrassons. É um método que consiste em enfraquecer as ligações de Van der Waals causando a extração das camadas individuais da grafite. Assim, é considerado um processo simples e económico [26]. Estudos preliminares permitiram concluir que os solventes mais adequados são os que possuem uma tensão superficial de aproximadamente 40 mJ m^{-2} [34].

Assim, os solventes frequentemente usados em investigações são N-metilpirrolidona (NMP), N-dimetilformamida (DMF), γ -butirolactona (GBL) ou dimetilacetamida (DMA). Deste modo, estes são considerados os melhores para a exfoliação de grafite porque minimizam a tensão interfacial entre o solvente e a camada de grafeno. Contudo, estudos evidenciam que o melhor solvente orgânico em termos de dispersão é o NMP [34][35]. No entanto, este tem a desvantagem de possuir um ponto de ebulição muito elevado ($>200^\circ\text{C}$) [35][36]. O uso de solventes orgânicos tem sido reduzido devido à perigosidade dos solventes, e sua difícil eliminação. Deste modo, cada vez mais se emprega soluções aquosas com um tensioativo [38][39].

Dado que se verifica uma gama limitada de solventes em que o grafeno tem uma boa dispersão, há bastante interesse no estudo da sua funcionalização química. A funcionalização química pode ser covalente ou não covalente. Neste trabalho pretende-se a obtenção de grafeno a partir da exfoliação em fase líquida com funcionalização não covalente.

2.1.4. Funcionalização do grafeno

A funcionalização química e dispersão das folhas de grafeno tem uma elevada importância pois afeta as propriedades que, por sua vez tem influência nas suas aplicações [40]. De um modo geral, o grafeno pode ser funcionalizado por técnicas de modificação covalente e não covalente.

A funcionalização covalente consiste na modificação estrutural da folha de grafeno nas extremidades ou à superfície. As ligações sp^2 da estrutura eletrónica são alteradas para sp^3 provocando alterações nas propriedades, sobretudo eletrónicas [28][41][42]. Existem duas metodologias genéricas para a funcionalização covalente, sendo que a primeira é a formação de ligações covalentes entre espécies reativas e as ligações duplas dos átomos de carbono [43]. A

segunda baseia-se na oxidação das folhas do grafeno em que se formam ligações covalentes entre os átomos de carbono e o oxigénio, dando origem ao GO [44]. Assim, as folhas funcionalizadas do GO apresentam uma estrutura que possui grupos funcionais como epóxi, hidroxilo e ácidos carboxílicos. Estes grupos funcionais concedem boas características ao óxido de grafeno como a biocompatibilidade e boa dispersão na água [29]. Contudo, como já referido anteriormente a funcionalização covalente provoca defeitos na estrutura química do grafeno comprometendo a condutividade elétrica e a homogeneidade. Por estas razões, o estudo da funcionalização não covalente se torna prioridade quando se procura excelentes propriedades elétricas.

Na funcionalização não covalente ocorre uma interação física entre a superfície da estrutura hexagonal do grafeno e moléculas adequadas. Estas interações podem ocorrer entre as ligações π - π , catião- π , tensioativos e por adição de nanopartículas. Entre todos estes métodos de funcionalização não covalente a dispersão em tensioativos é o mais atraente por ser um processo relativamente simples [35].

Um grupo de investigadores mostraram que as folhas de grafeno podem ser dispersas em água por interação anfifílica de forma estável [45]. Desde então, o estudo de agentes tensioativos possíveis para dispersar e estabilizar o grafeno em água tem evoluído. Um dos tensioativos utilizados em água na produção de grafeno exfoliado em fase líquida é o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), que mostrou ter uma boa ação de dispersão [38][46].

Parviz et al. demonstraram que derivados de pireno proporcionam uma excelente estabilização ao grafeno em água, comparado com os outros agentes tensioativos convencionais [47].

Assim, recentemente os estudos focam-se na funcionalização não covalente com interação de substâncias com uma estrutura química semelhante ao grafeno, isto é, com grupos aromáticos. Exemplos dessas substâncias são os derivados de pireno tais como o ácido 1-pyrenecarboxílico (PCA) [48], o sal sódico do ácido 1,3,6,8-tetra pirenotetrassulfónico ($\text{Py}(\text{SO}_3)_4$) [49] e 1-pirenoaminometil (Py-NH_2) [50]. As estruturas químicas destes derivados estão representadas na Figura 3.

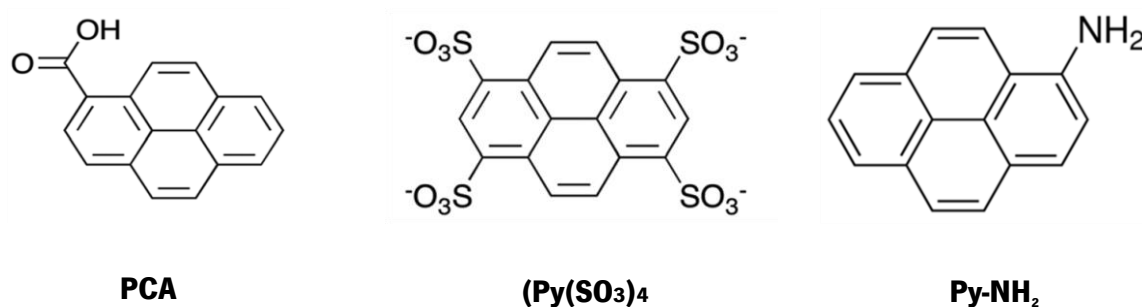


Figura 3. Estrutura molecular de derivados de pireno.

Na Figura 4 encontra-se representada a interação entre os anéis aromáticos de uma folha de grafeno e uma molécula de PCA. Neste caso a interação estabelecida entre os dois materiais é através das orbitais π - π [48].

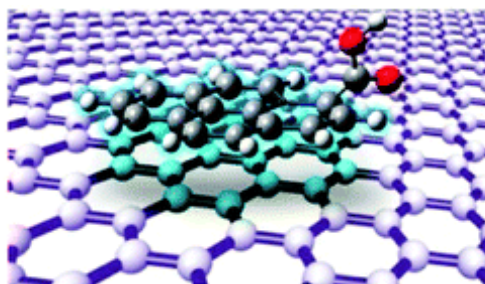


Figura 4. Representação da interação de uma molécula de PCA com a superfície do grafeno [48].

Num projeto mais recente, foram sintetizados dois derivados de pireno funcionalizado solúveis em água e capazes de exfoliar a grafite. A técnica utilizada para este processo foi a exfoliação em solução aquosa e foram obtidos bons resultados em termos de dispersão e estabilização do grafeno. Na Figura 5 estão representadas as estruturas químicas dos derivados de pireno que foram testados [51].

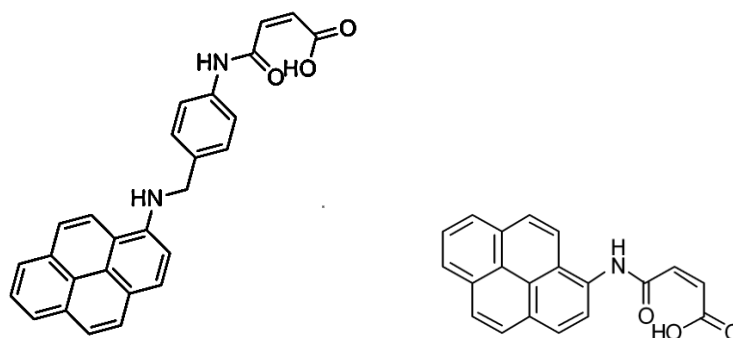


Figura 5. Estruturas químicas de derivados de pireno [51].

2.1.5. Aplicações

O grafeno é um material muito promissor para aplicações em diversas áreas industriais devido às suas excelentes propriedades. Este material é capaz de substituir condutores metálicos em vários dispositivos eletrônicos tais como células solares [52], transístores [53] e biossensores [54] devido à sua flexibilidade mecânica e condutividade elétrica. Do mesmo modo, por ser um material com uma alta transmitância ótica é adequado na produção de elétrodos condutores transparentes [55]. É também usado em filmes como revestimento anti corrosão [56].

O grafeno também é utilizado como reforço na produção de nanocompósitos poliméricos [57]. Devido às suas características físicas e químicas não só do grafeno mas também dos seus derivados são aplicados na área médica como por exemplo na entrega de fármacos [58].

2.2 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

2.2.1. Estrutura química

O Poli(álcool vinílico) (PVA) é um polímero termoplástico que é sintetizado a partir do polivinil acetato (PVAc) através de uma reação de hidrólise. O PVAc é obtido através da polimerização por adição via radicais livres do monômero de acetato de vinilo (VAc). Esta é a forma comercial mais usada atualmente e foi produzido pela primeira vez em 1924 por Herrman e Haehnel [55,56]. Assim, a síntese de PVA começa com a polimerização do monômero acetato de vinilo, cujos iniciadores de radicais livres são facilmente polimerizados para formar PVAc. É possível preparar copolímeros de PVAc com diferentes características controlando a reação e o grau de polimerização das cadeias moleculares. Após este procedimento, é possível sintetizar o polímero PVA a partir do processo de hidrólise. Neste processo os grupos funcionais acetato (hidrofóbicos) são hidrolisados para formar grupos funcionais hidroxilo (hidrofílicos). Para que esta reação ocorra é utilizado um catalisador alcalino no solvente de metanol [61]. Na Figura 6 encontra-se representado um esquema que resume todo o processo da síntese do PVA.

Deste modo, o PVA apresenta diferentes propriedades, tais como a solubilidade e resistência à água variável, dependendo do grau de hidrólise, ou seja, da fração de grupos acetato e hidroxilo na cadeia principal [5]. Os copolímeros são solúveis em água quando apresentam frações elevadas de grupos hidrofóbicos e, as temperaturas de fusão e transição vítrea também dependem do grau de hidrólise [62][63].

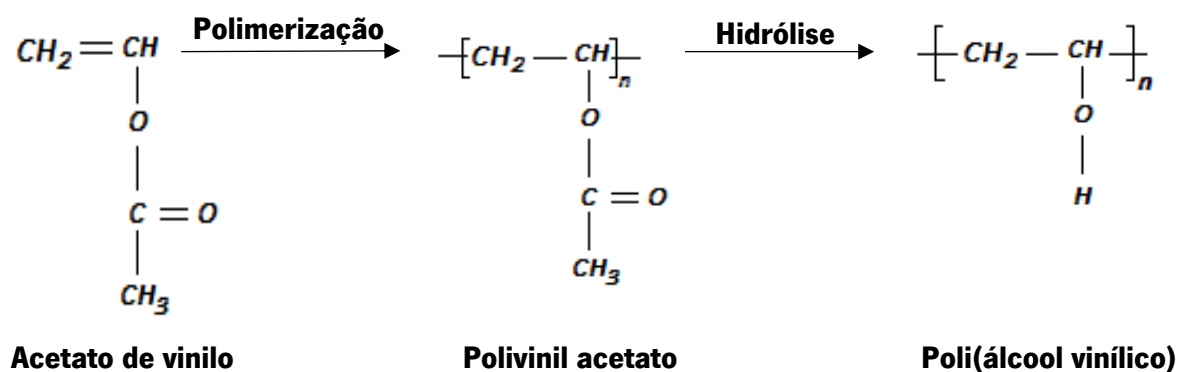


Figura 6. Representação esquemática da sequência da síntese de PVA.

O PVA totalmente hidrolisado é composto por uma estrutura linear de hidrocarbonetos e grupos hidroxilo (-OH) na cadeia principal. Devido a estes grupos, formam-se fortes ligações intra e intermoleculares de hidrogénio. Além disso, é devido a esta estrutura que o PVA tem excelentes propriedades tais como boa resistência à tração, resistência à abrasão, propriedades de barreira a gases, baixa permeabilidade e elevada capacidade de absorção de água [6]. Contudo, este material tem sido alvo de estudo para melhorar ou atribuir propriedades específicas, tais como mecânicas, térmicas e elétricas através da introdução de diferentes grupos funcionais [58,62].

Este polímero é solúvel em água, biodegradável, inodoro e não tóxico. Atualmente, é comercializado com uma variedade de massas moleculares [63,64]. Devido à estrutura e às características do PVA, este pode ser fundido e processado para moldar, produzir filamentos e filmes [66].

2.2.2. Solubilidade e influência do grau de hidrólise

O poli(álcool vinílico) é usado essencialmente em solução e a água é o solvente mais utilizado. A solubilidade do polímero deriva da capacidade de formar ligações de hidrogénio com a água. A dissolução na água depende de vários fatores, nomeadamente do grau de hidrólise, do grau de polimerização e da temperatura da solução [4].

O grau de hidrólise é um fator extremamente importante dado que influencia as propriedades finais do PVA. Como referido anteriormente, quanto maior o grau de hidrólise maior será o teor de grupos hidrofílicos. Estes grupos geram fortes ligações de hidrogénio intra e intermoleculares impedindo as ligações com as moléculas de água e consequentemente a sua solubilidade. Contudo, os grupos hidrofóbicos presentes no polímero parcialmente hidrolisado enfraquecem essas mesmas ligações. Assim a presença adequada destes grupos aumenta a solubilidade [67].

O grau de polimerização está relacionado com a dimensão da cadeia principal, ou seja, com a massa molecular do PVA. Deste modo, quanto maior o grau de polimerização maior é a massa molecular. Tipicamente, a solubilidade aumenta com a diminuição do grau de polimerização [68].

A temperatura da solução também tem um efeito considerável na solubilidade. O aumento da temperatura causa quebras de ligações intra e intermoleculares, o que provoca o aumento da

solubilidade. No entanto, o aumento da temperatura pode ter um efeito inverso uma vez que pode também quebrar as ligações de hidrogénio com a água [68].

De facto, é importante analisar os fatores mencionados quando a solubilidade é relevante para o estudo. Por exemplo, Moraes e Silva investigaram o efeito do grau de hidrólise nas propriedades finais de filmes à base de PVA e gelatina. Foram utilizados dois graus de hidrólise diferentes, nomeadamente 91.8% e 98.0-98.8%. Os resultados mostraram que os filmes com menor grau de hidrólise foram mais higroscópicos e mais solúveis. Em termos de propriedades mecânicas, os filmes com maior grau de hidrólise resultaram em filmes mais resistentes. Isto é, o filme com menor grau obteve uma tensão de rotura de 6.7MPa enquanto que no de maior grau foi de 8.7MPa. Relativamente ao efeito na temperatura de transição vítrea, o grau de hidrólise não afetou no primeiro aquecimento, contudo já apresentou efeitos no segundo apresentando uma diferença de 5°C entre as amostras [69].

2.2.3. Biodegradação

Cada vez mais a utilização de polímeros biodegradáveis em diversas aplicações, designadamente na área da embalagem, é imperativa para minorar os problemas ambientais relacionados com a utilização generalizada de materiais plásticos. O PVA é um dos polímeros biodegradáveis introduzidos no mercado que apresenta grande potencial para várias aplicações na área da embalagem, têxtil, cosmética e biomédica.

A biodegradação de polímeros consiste na sua decomposição em moléculas mais simples, monómeros ou oligómeros, através de reações de hidrólise catalisadas por bactérias, fungos, leveduras e suas enzimas [63]. No caso do PVA, bactérias tais como *Pseudomonas* [70], *Alcaligenes faecalis* [71], *Penicillium* [72] e *Sphingopyxis* [73] podem provocar a quebra de ligações. O processo da biodegradação do PVA é favorecido pela presença dos grupos hidroxilo da cadeia principal [74].

Uma das bactérias mais estudadas é a *Pseudomonas* e as suas enzimas SAO (*secondary alcohol oxidase*) ou PVADH (*PVA oxidase*) e BDH (*β -diketone hydrolase*), que atuam na cadeia principal [75]. Os processos de biodegradação com estas enzimas envolvem dois passos, a oxidação dos grupos hidroxilo provocada pela enzima SAO e posteriormente a clivagem da cadeia

provocada pela BDH. Como se mostra na Figura 7, destas reações resultam cadeias mais curtas com grupos funcionais butanona e ácido carboxílico.

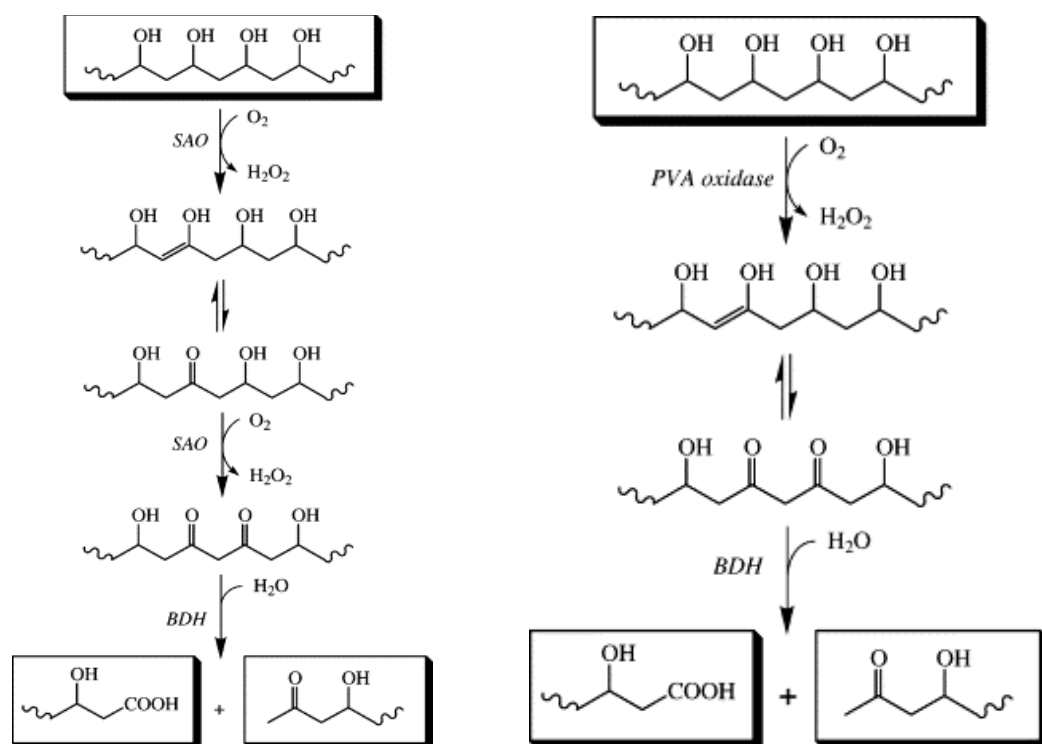


Figura 7. Mecanismos de biodegradação do PVA por SAO/PVADH e BDH [63].

A cinética do processo de biodegradação do PVA depende da sua massa molecular e do grau de hidrólise [63].

Por exemplo, Solaro e seus colaboradores [76] investigaram a influência do peso molecular e o grau de hidrólise na taxa de biodegradação do PVA, onde utilizaram uma cultura mista bacteriana a partir de lamas de esgoto de uma fábrica de tratamento de papel. Utilizaram o PVA com diferentes graus de hidrólise, nomeadamente com 72, 88 e 92%, em que o peso molecular também variou. O estudo revelou que há uma dependência moderada no grau de hidrólise sobretudo no caso do PVA com 72%. Independentemente do grau de hidrólise, a distribuição do peso molecular mostrou um desaparecimento progressivo das frações de maior peso molecular. Como exemplo, a Figura 8 mostra a distribuição do peso molecular da amostra com 88% de grau de hidrólise que, neste caso, corresponde ao polímero com maior massa molecular, onde podemos observar a diminuição do peso molecular ao longo do tempo.

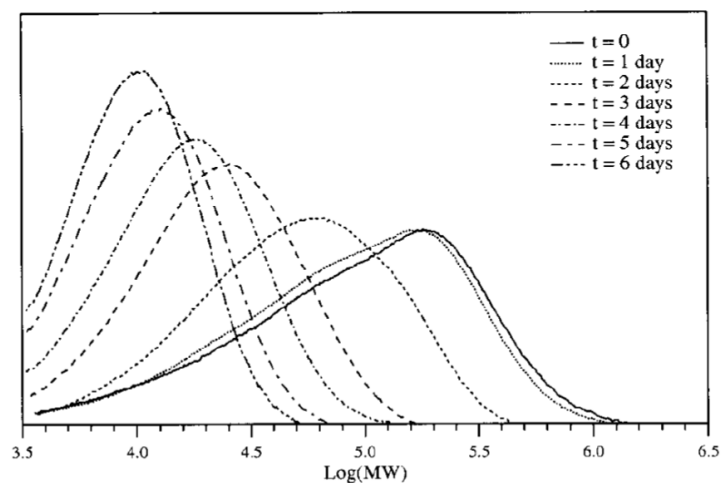


Figura 8. Variação da distribuição de peso molecular do PVA88 na presença da cultura mista bacteriana [76].

Um estudo semelhante, analisou também a influência do grau de hidrólise no comportamento da biodegradação do PVA. Chiellini et al. [74] realizaram testes de biodegradação no solo com três amostras diferentes de PVA. As amostras diferem no grau de hidrólise nomeadamente com 72,88 e 99%. A Figura 9 revela os resultados obtidos nesta investigação, onde mostra as diferenças significativas na taxa de biodegradação das amostras. O PVA com 72% de grau de hidrólise foi o que apresentou uma maior taxa de biodegradação e o PVA com 99% uma menor taxa.

Assim podemos concluir que quanto menor for o grau de hidrólise maior será a taxa de biodegradação.

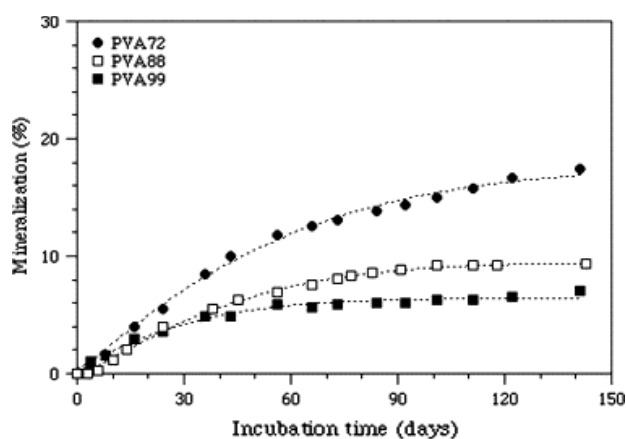


Figura 9. Perfis de biodegradação de amostras de PVA em testes respiratórios [74].

2.2.4. Aplicações

O poli(álcool vinílico) é um polímero versátil com uma ampla gama de aplicações industriais, médicas e alimentares. É amplamente utilizado como um emulsificante para aumentar a estabilidade física, por exemplo de micropartículas [77]. Devido à sua boa biocompatibilidade, solubilidade e biodegradabilidade, é cada vez mais aplicado na indústria de embalagem, têxtil e cosmética [75–77]. Na indústria alimentar também tem sido amplamente utilizado para revestimentos de produtos alimentares [81].

O PVA tem sido usado em muitas aplicações biomédicas, tais como na libertação de fármacos [9] [82], curativos para feridas [83], implantes [8], órgãos artificiais [84] e lentes de contacto [85]. Para além disso, este polímero reforçado com nanopartículas de prata (AgNPs) e grafeno, já foi usado para produzir compósitos antibacterianos [86][87].

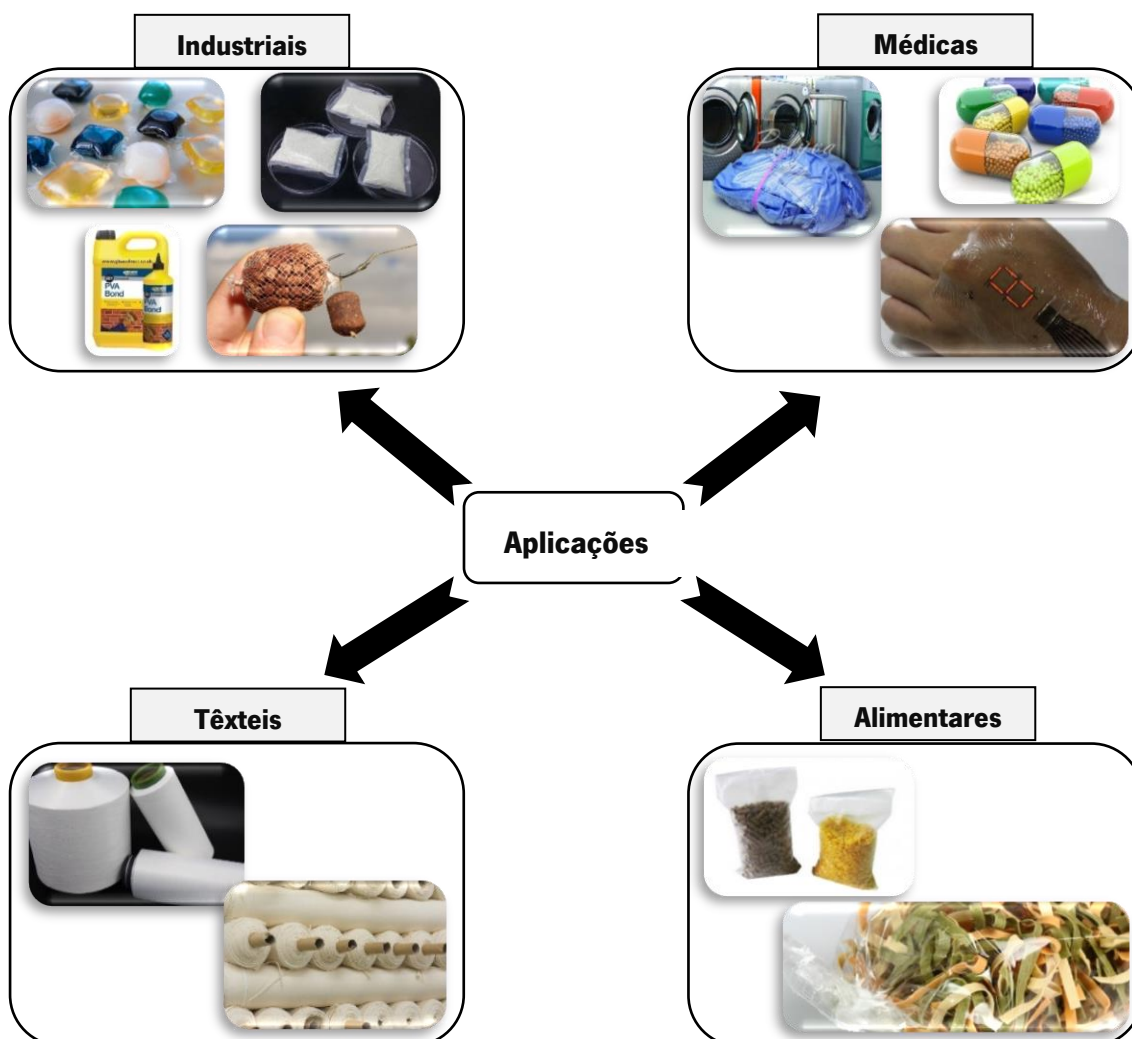


Figura 10. Aplicações do Poli(álcool polivinílico).

2.3 COMPÓSITOS DE PVA E GRAFENO

O PVA tem como características principais a biodegradabilidade e solubilidade, muito promissoras para diversas aplicações tal como referido anteriormente. No entanto, para melhorar as suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas é necessário incorporar cargas na matriz polimérica. Cargas como grafeno e nanotubos de carbono podem ser adicionadas à matriz polimérica do PVA para produzir compósitos com excelentes propriedades. Por exemplo, Lin e co-autores [88] incorporaram nanotubos de carbono (MWCNTs) na matriz do PVA e verificaram que as propriedades do compósito foram melhoradas. Relativamente a propriedades mecânicas a resistência à tração aumentou significativamente com a incorporação de MWCNTs. A estabilidade térmica dos compósitos foi melhorada. Por exemplo, para 0.5 wt% de carga a temperatura de decomposição aumentou 30 °C em relação à matriz pura. Relativamente às propriedades elétricas, o compósito com 0.5 wt% apresentou uma condutividade elétrica de 9.5×10^{-7} S/cm indicando um aumento de 5 ordens de grandeza em comparação com o PVA.

As folhas de grafeno apresentam vantagens em relação aos nanotubos de carbono. Para além do grafeno apresentar uma relação superfície/volume maior que os nanotubos de parede simples, estes têm um elevado custo de produção [89]. Starr et al [90] e Smith et al [91] mostraram que quanto maior for a área superficial das nanopartículas melhor será a interação entre estas e o polímero. Assim, o grafeno tornou-se bastante promissor no desenvolvimento de nanocompósitos.

Para obter nanocompósitos com um bom desempenho é fundamental uma boa dispersão de nanofibras numa matriz polimérica. Em consequência da elevada área superficial das folhas de grafeno, estas tendem a formar aglomerados devido às ligações de Van der Waals. Assim, para evitar a formação destes aglomerados é importante garantir uma boa exfoliação das folhas de grafeno. Além disso, a quantidade de cargas incorporadas na matriz polimérica também influencia a aglomeração e por sua vez a propriedades finais do compósito. A Figura 11 ilustra quatro configurações de disposição das folhas de grafeno e o efeito da quantidade de carga na matriz do PVA. Quanto maior a percentagem de carga, maior será a tendência para formar aglomerados, e a segunda configuração corresponde à condição ideal de dispersão de cargas [92] .

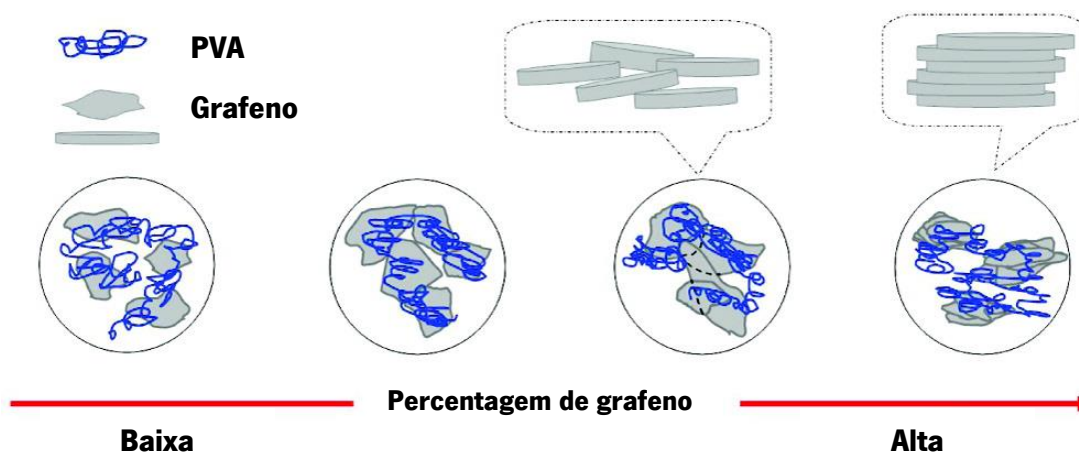


Figura 11. Representação esquemática da dispersão das folhas de grafeno e influência da quantidade de cargas, adaptado de [92].

Na literatura encontram-se diversos estudos sobre compósitos de PVA e grafeno, e o derivado do grafeno mais utilizado é o GO. Isto deve-se ao facto de o GO conter grupos funcionais carbonilo e carboxilo tornando-o hidrofílico, o que proporciona uma fácil dispersão das folhas em água [93]. Contudo, o grafeno tem a vantagem de ser eletricamente condutor enquanto o óxido de grafeno é isolante. Assim, quando se pretende obter nanocompósitos condutores recorre-se à redução química do GO [57].

2.3.1. Método de mistura em solução

O método de mistura em solução tem um papel relevante nas propriedades finais dos compósitos poliméricos pois deve permitir uma boa dispersão das cargas na matriz polimérica [92].

No método de mistura é preparada uma solução com polímero e cargas de reforço. Para dispersar as cargas pode ser utilizado um método mecânico por aplicação de ultrassons que promove a quebra das ligações de Van der Waals existentes entre as folhas de grafeno e evita a aglomeração das mesmas.

Shen et al. [94] prepararam uma solução aquosa de PVA e grafeno funcionalizado. Inicialmente dissolveram o PVA em água, posteriormente adicionaram o grafeno e por último colocaram esta solução sob ultrassons. Na Figura 12 observa-se o resultado deste processo onde se verifica que as cadeias do polímero interagem com as folhas de grafeno.

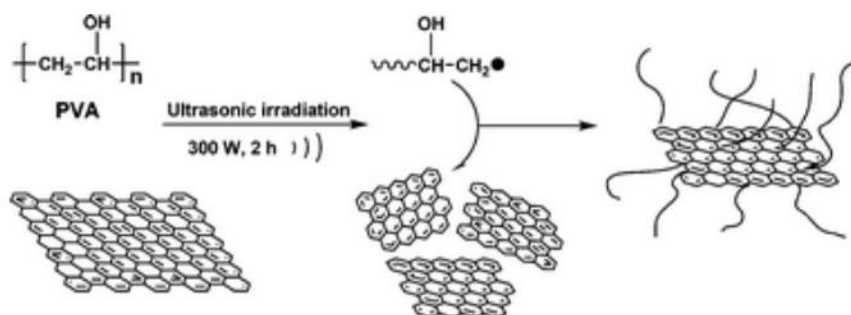


Figura 12. Representação esquemática do processo sob ultrassons de grafeno e PVA [94].

Liang et al. [95] prepararam nanocompósitos de PVA/grafeno onde utilizaram o método simples em solução. Incorporaram 0.7 wt% de GO na matriz de PVA e usaram água como solvente. Através da microscopia eletrônica de varrimento (SEM) observaram que as folhas de GO foram bem dispersas na matriz. Consequência disso, os resultados das propriedades mecânicas mostraram um aumento de 76% na tensão de ruptura e uma melhoria de 62% no módulo de Young.

Jiang et al. [96] também recorreram a este método para a preparação de nanocompósitos com 0.5 wt% de grafeno na matriz de PVA. A mistura destes dois materiais foi colocada sob ultrassons durante 1h à temperatura ambiente. Posteriormente, produziram filmes compósitos com essa solução e obtiveram filmes de PVA/Grafeno com boas propriedades mecânicas e térmicas.

2.3.2. Métodos de produção de filmes compósitos

Os filmes compósitos de PVA com cargas de reforço como o grafeno suscitaram bastante interesse para diversas aplicações, particularmente em aplicações biomédicas. Atualmente são estudados filmes compósitos de PVA/GO produzidos por diversos métodos, nomeadamente, camada-por-camada (*layer-by-layer*, ou LbL) e evaporação do solvente (*solvent casting*). As folhas de óxido de grafeno são o reforço mais utilizado pois estas estabelecem fortes interações com a cadeia do PVA através das ligações de hidrogénio [97].

A técnica LbL foi popularizada por Decher e seus colegas de trabalho nos anos 90 e possui vastas vantagens tais como versatilidade, controlo do número de camadas, simplicidade do processo e capacidade de incorporar diferentes cargas [98]. Este processo consiste na formação de filmes multicamada com uma espessura controlada e uniforme em diversos substratos, através da adsorção sequencial dos diferentes materiais constituintes. A adsorção pode basear-se nas

interações eletrostáticas, hidrofóbicas, ligações de hidrogénio, ligações covalentes, entre outras [99].

Este método engloba três diferentes vias para a produção dos filmes, nomeadamente, imersão, rotação e pulverização [100]. Na Figura 13 é possível observar as ligações de hidrogénio estabelecidas entre os grupos hidroxilo e a folha de GO. Nesta também se observa a representação da configuração das camadas de PVA e GO após o processo LbL [101].

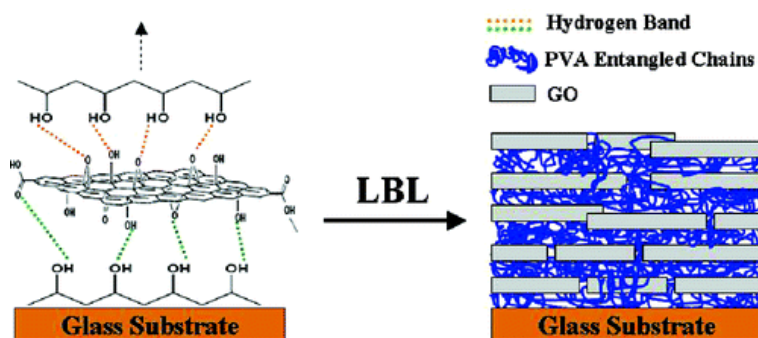


Figura 13. Representação da configuração das camadas e respetivas ligações entre o PVA e GO [101].

O método mais comum para a preparação de filmes compostos é a evaporação por solvente. Para esta técnica são preparadas soluções aquosas do polímero com uma concentração que determina a viscosidade da solução. Posteriormente a solução é vertida sobre uma superfície como, por exemplo, sobre placas de Petri. O filme é formado após a evaporação total do solvente à temperatura ambiente ou com o auxílio de vácuo (Figura 14) [102].



Figura 14. Esquema representativo da técnica evaporação do solvente, adaptado de [112].

Sellam et al [103] usaram o método LbL por pulverização para produzir filmes compostos multicamada com PVA e 5.4 wt% de GO. Os compostos foram pulverizados sobre uma superfície de vidro revestida com PS e na Figura 15 a) é possível observar os resultados de microscopia

eletrônica de varrimento onde mostra as diferentes camadas. Neste trabalho também foram produzidos filmes por evaporação do solvente. Neste caso os filmes nanocompósitos resultaram da evaporação do solvente à temperatura ambiente.

Em ambos os casos, tanto no método LbL como por evaporação do solvente, as propriedades mecânicas dos compósitos foram melhoradas com a incorporação de 5.4 wt% de GO (Figura 15 b)). Os filmes produzidos por LbL apresentaram uma rigidez melhorada de 120 GPa enquanto por evaporação do solvente foi apenas 51 GPa. Estes resultados foram justificados pelas imagens de microscopia eletrônica de varrimento onde mostraram que pela segunda técnica há aglomeração de cargas.

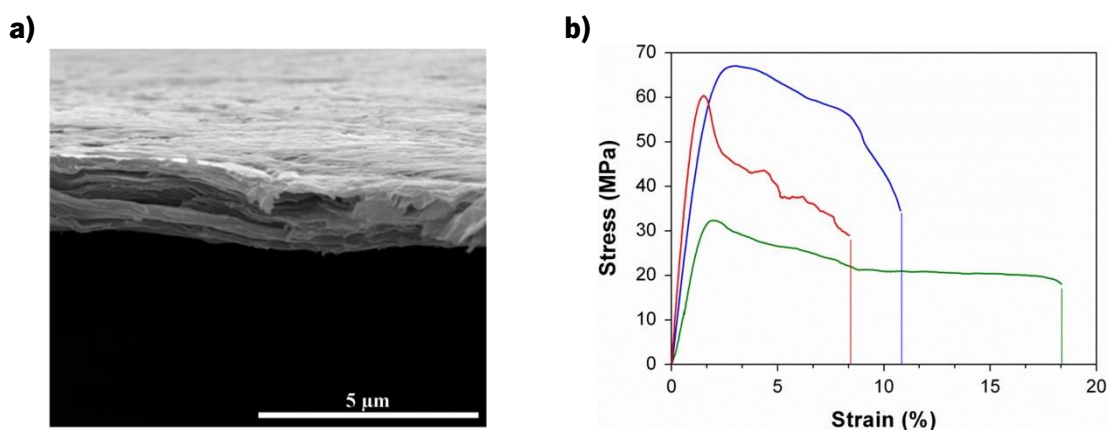


Figura 15. Representação: **a)** imagem SEM **b)** curvas tensão-deformação dos nanocompósitos por LbL : PVA puro (linha verde) , PVA/GO (linha vermelha) ; PVA/GO por evaporação do solvente (linha azul) [103].

2.3.3. Propriedades físicas e mecânicas dos compósitos

O principal objetivo da produção de compósitos poliméricos reforçados com cargas é a melhoria das suas propriedades físicas e mecânicas. Assim, vários autores têm estudado as propriedades dos compósitos baseados em PVA e grafeno com diferentes quantidades de cargas. Por exemplo, Zhao et al. [92] estudaram a influência da incorporação de cargas de óxido de grafite reduzido na matriz de PVA. A Figura 16 mostra a variação das propriedades mecânicas deste compósito. Com 1.8% em volume de carga, o módulo de Young é 10 vezes superior e a resistência à tração aumentou 150% relativamente ao valor do PVA puro. Contudo ao aumentar a carga para 3% a resistência à tração aumentou ligeiramente, ou seja, o aumento da carga de 1.8% para 3% em volume não provoca praticamente nenhum efeito na matriz de PVA.

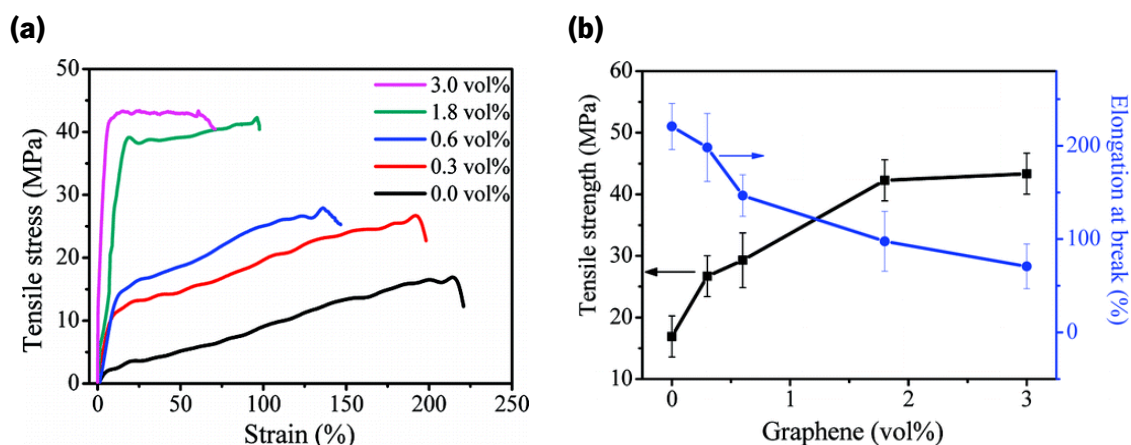


Figura 16. Propriedades mecânicas dos compósitos PVA/Grafeno: **(a)** curvas tensão-deformação, **(b)** Resistência à tração e deformação de rotura [92].

Num estudo semelhante, J. Wang et al. [3] analisaram o efeito das cargas do grafeno quimicamente convertido na matriz polimérica. Este foi obtido a partir do óxido de grafite exfoliado, sendo produzidos filmes compósitos com uma percentagem de carga até 4 wt%. Este grupo de investigadores mostrou que o óxido de grafite e as folhas de grafeno reduzido têm um comportamento térmico diferente. Como podemos verificar na Figura 17 a), o grafeno reduzido apresenta melhores propriedades térmicas e consequentemente os compósitos PVA/grafeno tem melhor estabilidade térmica.

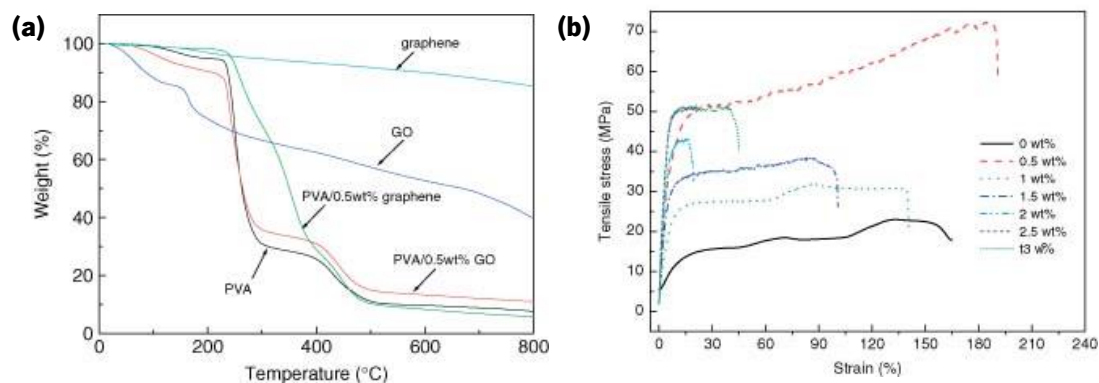


Figura 17. Resultados: **(a)** Curvas de análise termo gravimétrica (TGA) dos diferentes materiais; **(b)** Curvas tensão – deformação [3].

Relativamente às propriedades mecânicas destes compósitos, a resistência à tração e a deformação de rotura aumentaram 212 e 34%, respetivamente, em comparação com o PVA puro após a incorporação de apenas 0.5 wt% de grafeno. Do mesmo modo, a resistência à água do PVA foi melhorada com baixa quantidade de cargas nomeadamente com 0.5 wt% e 1 wt% [3].

Shen et al [94] estudaram as propriedades de compósitos de PVA com grafeno puro e grafeno funcionalizado. Demonstraram que, com apenas 0.3 wt% de grafeno funcionalizado, há um aumento de 12.6% na resistência à tração e uma melhoria de 15.6% do modulo de Young em comparação com os resultados de grafeno puro. Relativamente ao grau de cristalinidade, este é menor nos compósitos com grafeno funcionalizado, ou seja, neste caso a alteração das propriedades mecânicas não é justificada pela mudança do grau de cristalinidade.

Goumri et al [104] mostraram que produzir filmes de PVA com GO ou rGO permite obter propriedades diferentes. Verificaram que os filmes de PVA/GO apresentavam propriedades mecânicas superiores ao PVA. Contudo nos compósitos PVA/rGO obtiveram um efeito contrário em que as propriedades mecânicas diminuíram drasticamente (Figura 18).

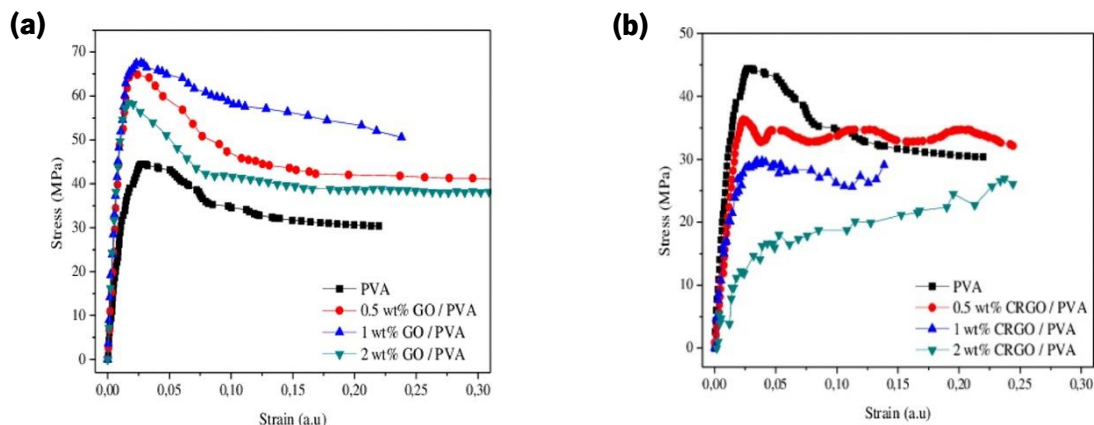


Figura 18. Curvas de tensão - deformação para compósitos: **(a)** PVA/GO; **(b)** PVA/rGO [104].

Este grupo de investigadores também explicam que para quantidades de cargas maiores, neste caso acima de 1 wt%, as propriedades mecânicas diminuem devido à aglomeração das folhas de grafeno (Figura 19) [104]. Uma quantidade maior de carga induz a uma maior proximidade das folhas de grafeno devido às forças de Van der Waals.

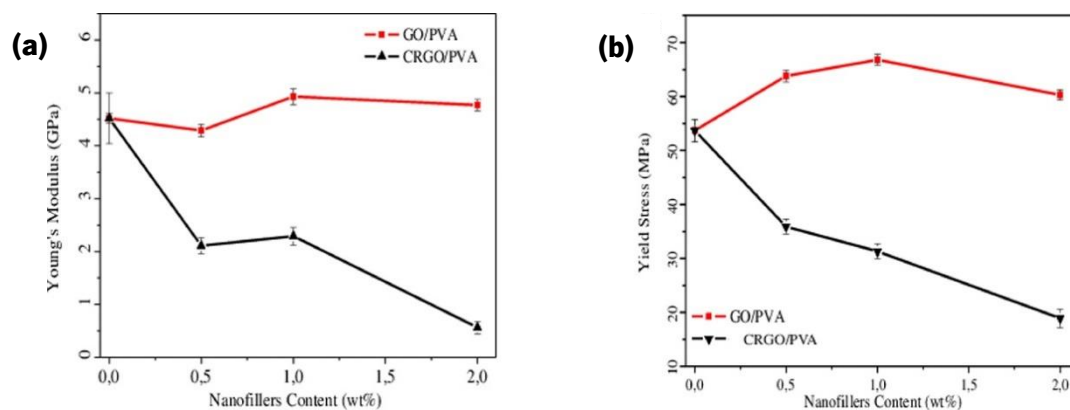


Figura 19. Resultados experimentais para os filmes compósitos PVA/ GO e PVA/rGO : **(a)** Módulo de Young ; **(b)** Tensão de cedência [104].

Bao e co-autores [105] também mostraram que diferentes derivados de grafeno induzem diferentes comportamentos nas propriedades finais dos compósitos de PVA. Estes autores incorporaram GO e grafeno reduzido como cargas de reforço. O GO apresentou uma melhor dispersão neste estudo, mas o grafeno reduzido conduziu a melhores propriedades finais dos compósitos. Em geral, o grafeno reduzido apresenta melhores propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. O grafeno permite formar uma rede condutora que dá origem à maior condutividade elétrica e a estabilidade térmica é explicada pela barreira física das folhas de grafeno. Apesar do GO estabelecer fortes ligações de hidrogénio com o PVA, estas apenas contribuíram para uma melhor dispersão, mas originaram um grau de cristalinidade e propriedades mecânicas inferiores relativamente aos compósitos de PVA/Grafeno reduzido.

Jiang e seus colaboradores [96] prepararam compósitos com PVA e grafeno em solução como foi referido anteriormente. Após a preparação de filmes, realizaram ensaios de termogravimetria para estudar o efeito do grafeno na estabilidade térmica da matriz polimérica. A Figura 20 mostra os resultados obtidos, onde é possível observar que tanto para o PVA puro como para o compósito com 0.5 wt%, mostram uma degradação significativa entre 230°C e 320°C. Na Figura 20 b) é possível observar que o pico de taxa máxima de perda de peso é a 263°C,

aumentando 8°C em comparação com a matriz pura. A temperatura de transição vítrea também foi calculada e foram obtidos valores de 62°C para o PVA puro e 66°C para o composto.

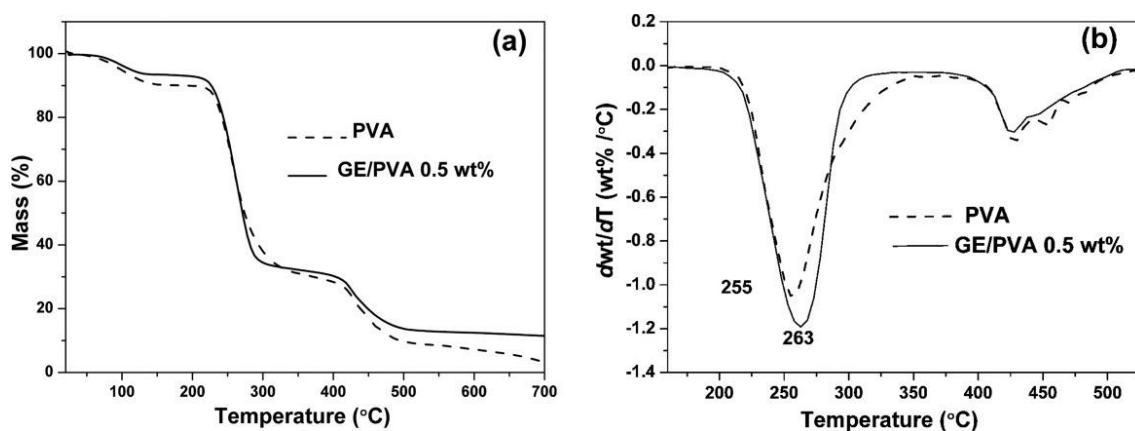


Figura 20. Representação : **(a)** curvas TGA ; **(b)** Curvas da 1ª derivada [96].

C. Li co-autores [106] incidiram-se no estudo da decomposição térmica de compósitos com PVA e GO reduzido. Prepararam filmes de PVA e compósitos com 0.3 wt% e 0.9 wt% que foram sujeitos a ensaios de DSC durante sete ciclos. Na Figura 21 estão representadas as curvas DSC obtidas para o PVA puro e para os compósitos. Os resultados mostraram um pico inicial por volta dos 50°C que corresponde à T_g e um outro pico na curva do primeiro aquecimento por volta dos 110°C que corresponde à entropia de evaporação da água, que desaparece nos restantes ciclos. Também é visível que a temperatura de fusão diminui e a T_g aumenta com o aumento do ciclo térmico. Os autores indicam que a razão pela a qual isso acontece é devido à decomposição durante a cristalização na fusão. Na gama de temperaturas entre 200°C a 240°C encontram-se os picos endotérmicos característicos de fusão. Relativamente à perda de peso, os resultados mostraram um aumento significativo com o aumento de ciclos e também com o aumento da carga (Figura 21 d)) e todos os materiais obtiveram uma perda de peso superior a 20% no último ciclo.

Os ensaios termogravimétricos neste estudo também revelaram que há uma decomposição mais rápida com carga superior a diferentes temperaturas, nomeadamente a 240,245,250 e 255°C.

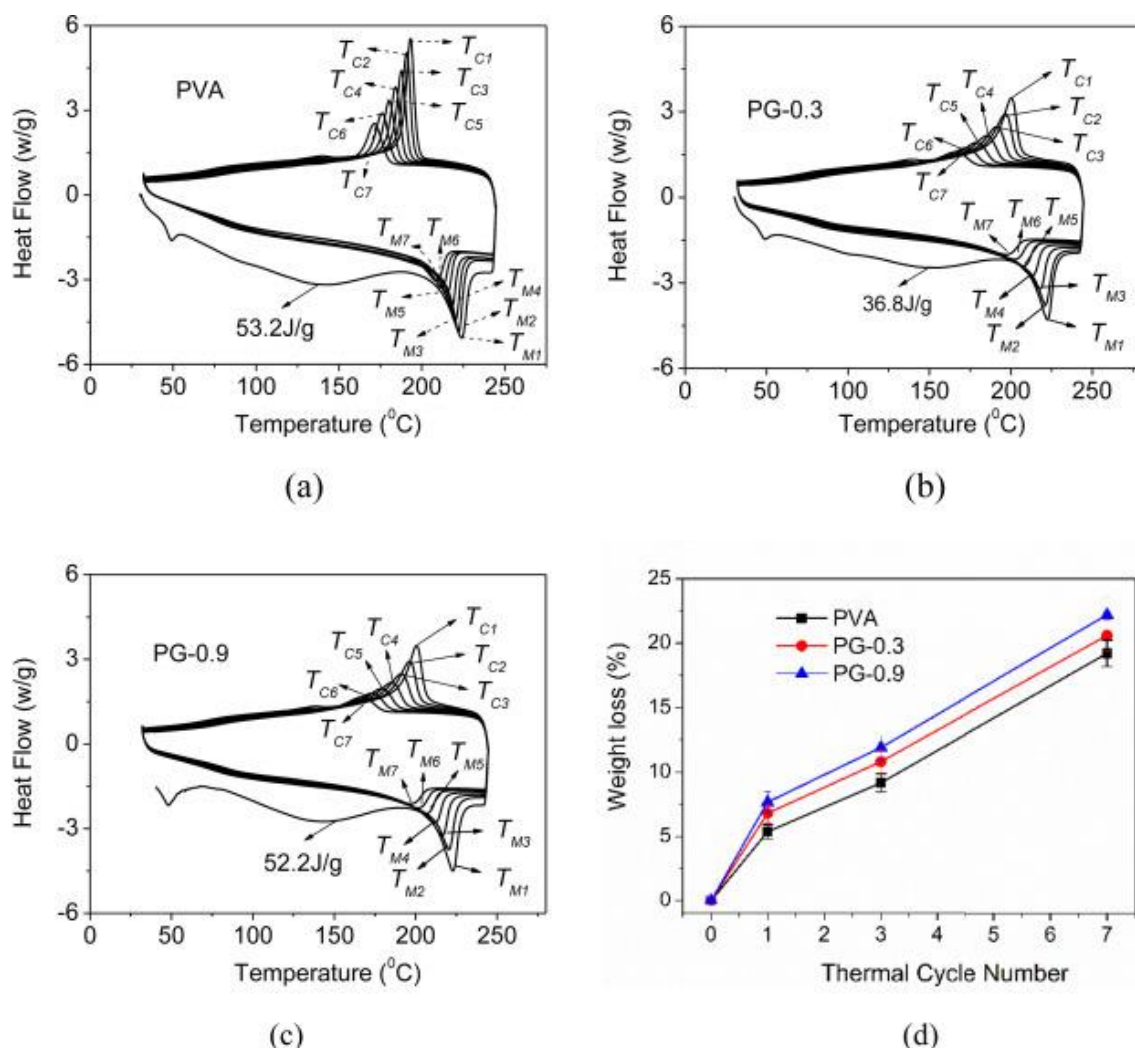


Figura 21. Curvas de DSC para sete ciclos: **(a)** PVA, **(b)** PVA/GO 0.3 wt%, **(c)** PVA/GO 0.9 wt%; **(d)** Perda de peso para o PVA, PVA/GO 0.3 wt% e 0.9 wt% durante os sete ciclos [106] .

Através de um estudo foi possível observar o efeito do grafeno na morfologia dos compósitos com a matriz de PVA. Qi et al [107] prepararam nanocompósitos de PVA/GO pela técnica de mistura em solução com uma incorporação de carga de 0.5 wt% e 1 wt%. As superfícies de fratura dos compósitos foram analisadas por microscopia eletrônica de varrimento que mostraram os efeitos das cargas na matriz polimérica. Os filmes de PVA puro apresentaram uma superfície lisa sem nenhuma orientação preferencial, ao contrário dos filmes compósitos que mostraram uma estrutura em camadas. Estas camadas de folhas de óxido de grafeno apresentam uniformidade e uma boa dispersão na matriz do PVA (Figura 22).

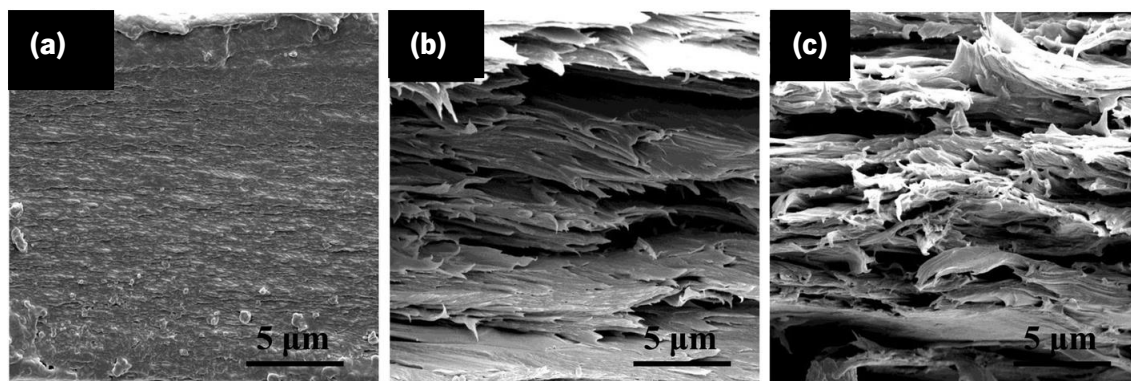


Figura 22. Imagens SEM das superfícies fraturadas: **(a)** PVA puro; **(b)** PVA com 0.5 wt%; **(c)** PVA com 1 wt% [107].

Um estudo mais recente estudou também a influência da incorporação de rGO na matriz do PVA. Através do método de mistura em solução L.Wang e co-autores [108], incorporaram até 2 wt% de rGO no polímero e produziram filmes pela técnica de evaporação do solvente. Os resultados de microscopia eletrônica de varrimento mostram que os filmes de PVA puro apresentam uma superfície lisa enquanto que o compósito com 2 wt% revela cargas bem dispersas com uma forte interação interfacial (Figura 23) [108].

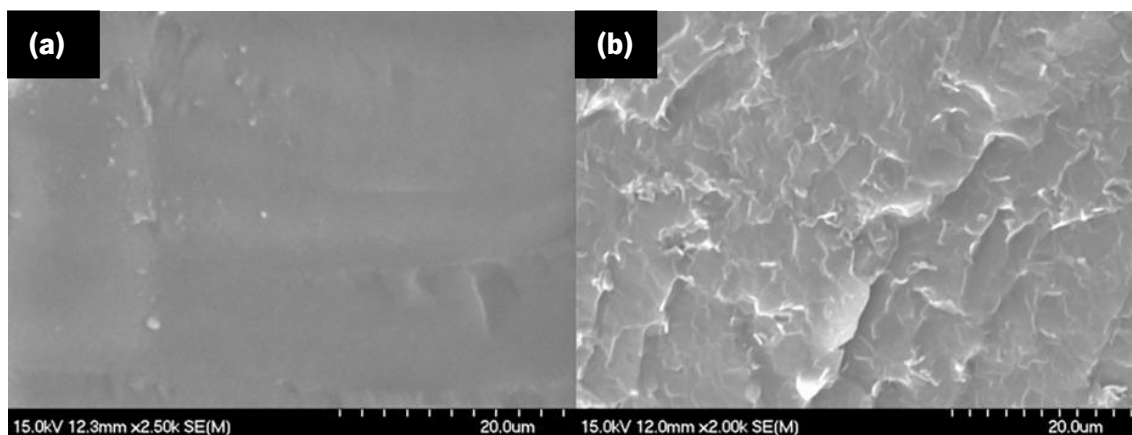


Figura 23. Imagens SEM : **(a)** PVA puro; **(b)** PVA/rGO 2 wt% [108].

Relativamente à condutividade elétrica destes compósitos, os resultados mostraram que esta aumenta com o aumento da quantidade de carga. A condutividade elétrica aumenta em 6 ordens de grandeza em relação à matriz e o compósito com 2 wt% (Figura 24). Isto indica a formação de uma boa rede condutora.

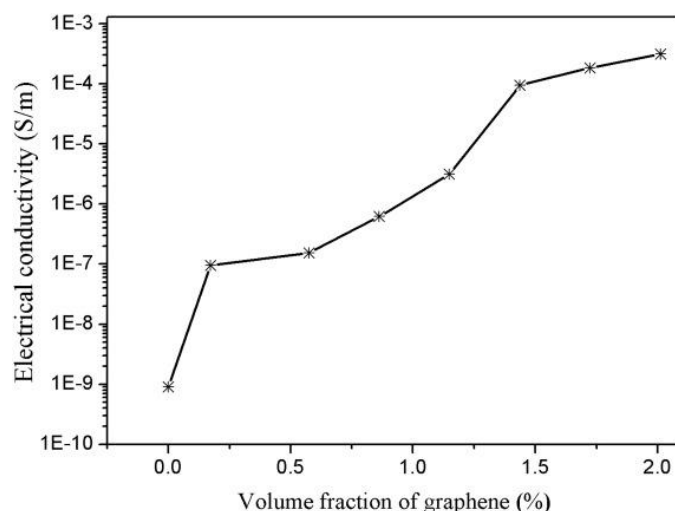


Figura 24. Condutividade elétrica em função da percentagem de carga [108].

Estes autores também efetuaram uma análise termogravimétrica para os compósitos com 0.1, 0.3, 0.5 e 1 wt% e a matriz de PVA. A estabilidade térmica dos compósitos também aumentou com o aumento da incorporação de cargas. O pico da temperatura de decomposição do PVA puro foi de aproximadamente 253°C e aumentou 88°C com 0.3 wt% e 100°C com 1 wt% em comparação com a matriz [108]. Em relação às propriedades mecânicas, a resistência dos compósitos aumenta com a incorporação de cargas. O valor de resistência à tração mais elevado foi atingido a 32.5MPa com 0.5 wt% que foi 85.2% maior que o PVA puro [108].

Após a análise destes estudos comprova-se que o grafeno tem um forte potencial para ser aplicado como reforço na matriz polimérica do PVA. Contudo, é necessária uma escolha adequada do derivado de grafeno, isto é, se é grafeno puro, GO ou rGO, pois estes derivados apresentam diferentes comportamentos com a matriz polimérica. É também importante garantir que, qualquer que seja o reforço, exista uma dispersão homogênea na matriz e uma forte interação entre o polímero e a carga.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho experimental a matriz polimérica utilizada foi o Poli(álcool vinílico) fornecido pela empresa *Hainan Huarong Chemical Co.,Ltd* na forma de grânulos. As principais especificações encontram-se descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades do PVA.

Hidrólise (% mol)	87.0-89.0
Viscosidade (MPa.s)	20.5-24.5
pH	5-7
Pureza (% em peso)	≥93.5

Como material de reforço, foi utilizada a grafite Micrograf HC11 da empresa Nacional do Brasil com diâmetro médio de partícula (d50) de 11,0 μm . A ficha técnica encontra-se no Anexo 1. Ao longo do projeto este material é designado por “micrograf”. Esta é uma grafite micronizada, e a sua estabilização em água foi conseguida por exfoliação numa solução aquosa de um pireno funcionalizado, sintetizado noutro projeto. A solução de pireno usada para este efeito tinha a concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ e pH 7. O pH foi ajustado com uma solução de KOH 1M. Na Figura 25 está representada a estrutura química do pireno funcionalizado utilizado na exfoliação não covalente da grafite.

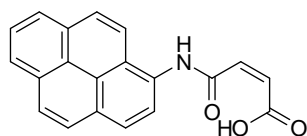


Figura 25. Estrutura química do pireno funcionalizado.

Neste projeto o solvente utilizado para a preparação das soluções aquosas dos compósitos foi água ultrapura. Na Tabela 3 estão detalhadas todas as designações dos compósitos preparados ao longo deste projeto.

Tabela 3. Designação dos compósitos.

Material	Percentagem de reforço (wt%)	Designação
PVA	0	PVA
	0,5	PVA/Micrograf 0,5%
PVA	1	PVA/Micrograf 1%
+	3	PVA/Micrograf 3%
Micrograf	5	PVA/Micrograf 5%
	10	PVA/Micrograf 10%
PVA	0,5	PVA/Micrograf PY 0,5%
+	1	PVA/Micrograf PY 1%
Micrograf	3	PVA/Micrograf PY 3%
+	5	PVA/Micrograf PY 5%
Pireno	10	PVA/Micrograf PY 10%

3.1.1. Obtenção do grafeno

As soluções aquosas de grafeno foram preparadas em meio aquoso. Recorreu-se à exfoliação em fase líquida com uma modificação química não-covalente.

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de grafite (1 mg/mL) por dispersão da grafite na solução de pireno funcionalizado acima referida. A dispersão foi conseguida por aplicação de ultrassons num equipamento de ultrassons *UP 200Ht* da *Hielscher*, com uma sonda *MS7D*, durante 1 hora. Este método permite a exfoliação da grafite, para reduzir o número de camadas e formar grafeno, ou grafite com um pequeno número de folhas de grafeno.

3.1.2. Método de preparação dos compósitos

Para a produção de filmes foi utilizada a técnica de evaporação de solvente que consiste em produzir uma solução homogénea, verter esta solução sobre uma superfície e evaporar o solvente, que neste caso é a água. Após a evaporação é formado um filme depositado no suporte utilizado, que neste caso foi uma placa de Petri de poliestireno.

De forma a ser possível comparar os resultados dos filmes compósitos com grafite não exfoliada e exfoliada e verificar o efeito da incorporação de grafite, foram produzidos filmes controlo de PVA puro. Inicialmente foi preparada uma solução de PVA em água ultrapura com uma

concentração de 50 mg/mL. Esta solução foi colocada sob agitação magnética, a uma temperatura de 80°C e também em banho de ultrassons até à dissolução total do polímero. De seguida, verteu-se 10 mL da solução de PVA preparada para uma placa de Petri e deixou-se à temperatura ambiente até à evaporação total do solvente.

O pó de grafite foi pesado para a produção de filmes compósitos, consoante as percentagens pretendidas, e adicionado diretamente à solução de PVA previamente preparada. Esta solução foi colocada num equipamento de ultrassons *UP 200Ht* da *Hielscher* com uma sonda *MS7D* (Figura 26) durante 2 horas. De seguida, verteu-se 10 mL desta mistura para uma placa de Petri e deixou-se à temperatura ambiente até à evaporação total do solvente.

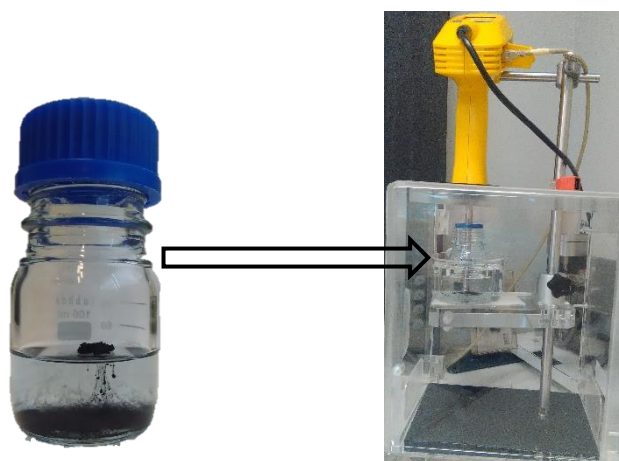


Figura 26. Solução de PVA com grafite e respetivo equipamento utilizado.

Para a produção de filmes compósitos com grafite exfoliada, foi adicionado à solução de PVA a solução aquosa de grafeno com a quantidade necessária para obter as percentagens de carga pretendidas. De seguida, foi colocada na mesma sonda de ultrassons durante 2 horas. Depois, a solução foi depositada numa placa de Petri e deixada à temperatura ambiente até o solvente evaporar totalmente.

Para finalizar o processo, todos os filmes foram colocados durante 4 horas numa estufa de convecção a 50°C e posteriormente foram removidos facilmente do substrato.

3.1.3. Caraterização dos filmes

3.1.3.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Com o objetivo de analisar a morfologia e estudar a dispersão das partículas de grafite e grafite exfoliada na matriz polimérica, recorreu-se ao ensaio de microscopia eletrónica de varrimento (SEM). O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o *NanoSEM- FE/ Nova 200*. Antes de se proceder à observação microscópica das amostras, estas foram preparadas previamente. Inicialmente foram imersas em azoto líquido durante cerca de um minuto e, de seguida, foram quebradas de modo a obter uma fratura frágil a baixas temperaturas. Posteriormente as amostras foram fixadas num suporte de alumínio com o auxílio de uma fita-cola de carbono de dupla face. De seguida, estas foram revestidas com Au-Pd (ouro-paládio) com cerca de 1.5nm de espessura, de modo a tornar cada amostra eletricamente condutora para a observação do SEM.

3.1.3.2. Termogravimetria (TGA)

Para a caracterização térmica, foi feita a análise Termogravimétrica (TGA) com o objetivo de avaliar a influência das cargas de grafite e grafite exfoliada na estabilidade térmica dos compósitos. Para a realização deste ensaio foi utilizado o equipamento *TA Q500* da *TA Instruments*. O ensaio realizou-se entre 40 °C e 500 °C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, numa atmosfera inerte.

Este ensaio permitiu determinar a massa residual a alta temperatura e a temperatura de degradação do polímero e dos compósitos – Figura 27. Também foram determinadas as percentagens reais das cargas incorporadas nos compósitos.

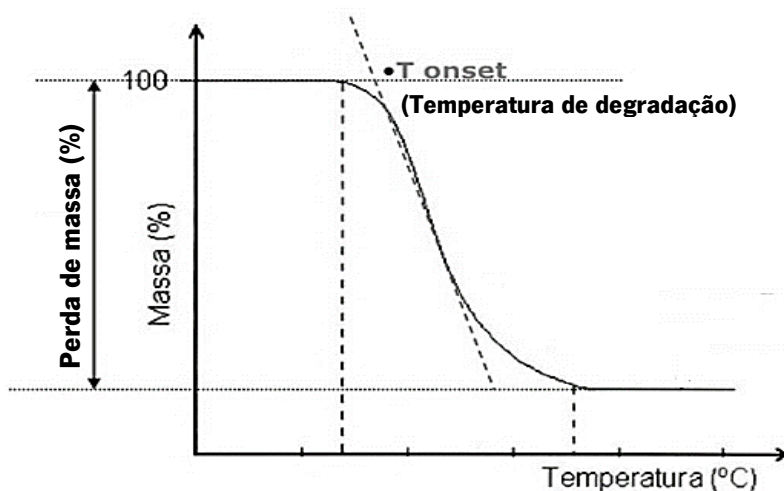


Figura 27. Curva típica de decomposição térmica de um material, adaptado de [109].

3.1.3.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Para completar a caracterização térmica do polímero e seus compósitos recorreu-se à técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Todos os ensaios foram efetuados no equipamento *DSC 200 F3 Maia* da *Netzsch* à velocidade de aquecimento de 10°C/min e em atmosfera de azoto. Foram utilizadas amostras com massas de 3-4 mg.

Inicialmente as amostras foram sujeitas a um primeiro aquecimento entre 0 °C e 220 °C, posteriormente foram mantidas durante 2 minutos a 220°C e de seguida foram sujeitas a um arrefecimento a 10°C/min desde 220°C até 0 °C. Por fim, procedeu-se ao segundo aquecimento no mesmo intervalo de temperaturas.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é obtida através da primeira transição endotérmica que se observa na variação da linha de base (Figura 28) assim como a capacidade calorífica (ΔC_p). A temperatura de fusão (T_f) foi obtida através do pico endotérmico e a entalpia de fusão (ΔH_f) foi calculada a partir da área desse mesmo pico. Todos estes valores foram obtidos através do *software Proteus* da *Netzsch*.

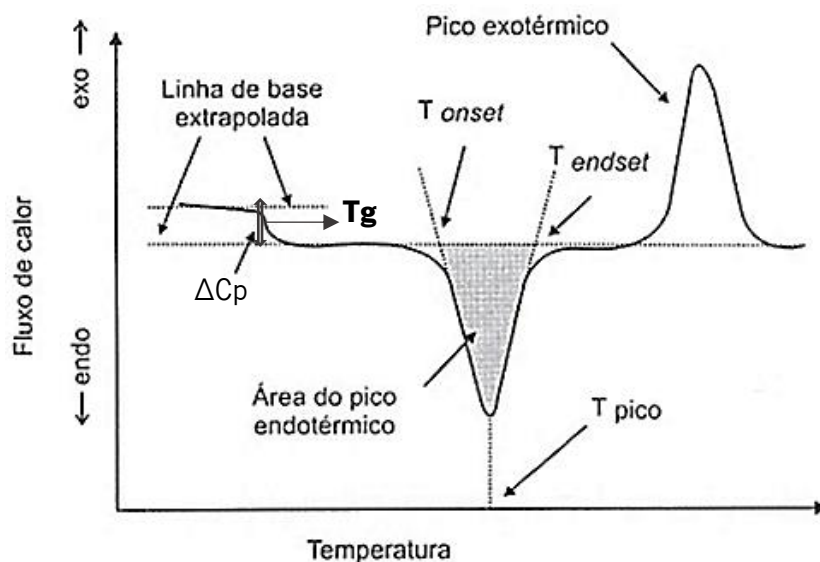


Figura 28. Curva típica de uma análise DSC [109].

O grau de cristalinidade (χ_c) do PVA foi calculado da seguinte forma:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (1)$$

Em que ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra em estudo e ΔH_f^0 a entalpia de fusão da amostra 100% cristalina de PVA, que é 138.6 J/g [95].

Para o cálculo do grau de cristalinidade dos filmes compósitos foi utilizada a equação 2, em que ϕ corresponde à fração mássica de partículas de grafite e grafite exfoliada para cada compósito:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \times (1-\phi)} \times 100 \quad (2)$$

3.1.3.4. Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos de tração foram efetuados de acordo com a norma ASTM D882 na máquina de ensaios universal *Instron 5969* à temperatura ambiente (23 °C) usando uma célula de carga de 1 kN, à velocidade de 5 mm/min e uma distância entre amarras de 30 mm. Antes de se proceder ao ensaio de tração, os provetes foram preparados previamente, colando as tiras de filme a ensaiar sobre molduras de papel, para reduzir a manipulação dos filmes e evitar que ficassem danificados durante a colocação nas amarras do equipamento. Os filmes foram cortados de forma retangular com cerca de 5 mm de largura e 50 mm de comprimento. Na Figura 29 podemos observar a representação dos provetes preparados. Também foi medida a espessura de cada provete em três regiões diferentes com o auxílio de um micrômetro. A espessura média dos filmes é 77.5µ.

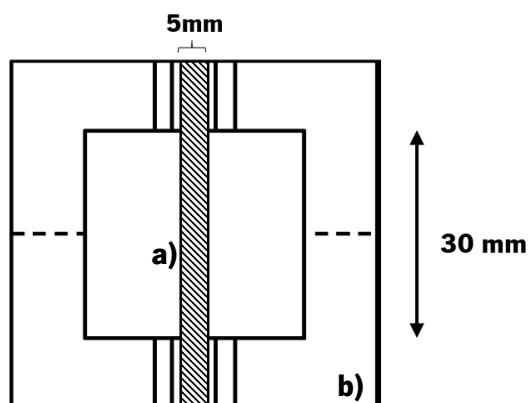


Figura 29. Representação do molde para as amostras da tração: **a)** provete **b)** moldura de papel.

A tensão e deformação de cedência, tensão e deformação de rotura e o módulo de Young foram calculados a partir das curvas tensão-deformação obtidas para estes ensaios mecânicos.

Para se obter os gráficos tensão-deformação é necessário efetuar cálculos auxiliares uma vez que os valores fornecidos pelo equipamento são de força e deslocamento. Assim, para o cálculo da tensão é crucial o cálculo da área da secção transversal. A área de secção transversal é corrigida com a espessura e largura de cada amostra. De seguida aplica-se a equação 3 para o cálculo da tensão.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

Para calcular a deformação recorre-se à equação 4, em que ΔL é a deformação fornecida pelo computador e L_0 a distância entre as amarras.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

Após estes cálculos é obtido o gráfico tensão-deformação como o exemplo representado da Figura 30, utilizando o *software Excel*. A partir dos diagramas obtidos é possível retirar os valores de tensão (σ) de cedência e rotura e respectivas deformações. A tensão de cedência corresponde à tensão máxima atingida pelo material, e a tensão de rotura é atingida quando a deformação é máxima e ocorre a quebra.

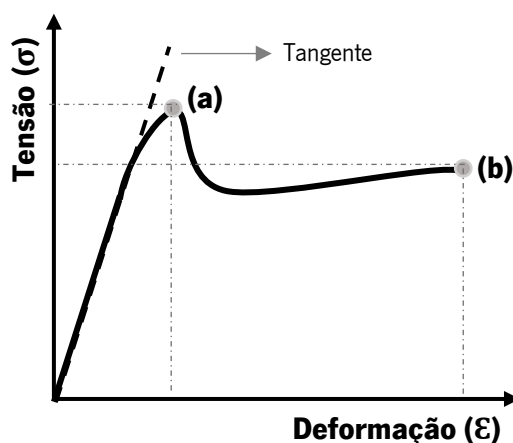


Figura 30. Representação do gráfico tensão-deformação: **(a)** Ponto de Cedência; **(c)** Ponto de Rotura.

Por fim, calcula-se o módulo de Young (E) na região de comportamento elástico na zona inicial da curva tensão-deformação. É traçada uma reta tangente nessa região e o valor do declive é assumido como valor do módulo de Young (Figura 30).

3.1.3.5. Propriedades elétricas

Com o intuito de determinar a condutividade elétrica dos filmes utilizou-se um pico amperímetro modelo *Source Model 2635B* da marca *Keithley*. Este equipamento estava acoplado a um dispositivo de teste de resistividade do modelo 8009 (*Keithley*, EUA), com uma superfície circular com uma área de $2.29 \times 10^{-3} \text{ m}^2$.

Para a realização do ensaio colocou-se a amostra no dispositivo de teste e mediu-se a corrente entre os elétrodos, quando submetidas a uma diferença de potencial que variou entre -10 e +10 V.

Para determinar a resistência, $R [\Omega]$, das amostras foi aplicada a Lei de Ohm:

$$V = RI \quad (5)$$

Onde V [V] é a tensão aplicada e I [A] a corrente entre as amostras.

De seguida, calculou-se a resistividade volúmica, $\rho_v [\Omega \cdot \text{m}]$, dos diferentes filmes utilizando a equação 6.

$$\rho_v = \frac{A}{t} R \quad (6)$$

Onde A [m^2] corresponde à área do eletrodo, t [m] a espessura do filme e $R [\Omega]$ a resistência.

Por último, determina-se a condutividade elétrica volumétrica σ [S.m] que é o inverso da resistividade volúmica, a partir equação 7.

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (7)$$

Antes de iniciar o ensaio, realizou-se a medição da espessura de cada amostra com o auxílio de um micrómetro.

3.1.3.6. Permeabilidade ao vapor de água

O estudo da transmissão de vapor de água (WVT- “water vapor transmission”) foi efetuado de acordo com o método do exsicante da norma ASTM E96. Antes de iniciar o ensaio foram medidas as espessuras dos filmes em quatro pontos distintos com o auxílio de um micrómetro digital da marca *Mitutoyo*. Os filmes foram colocados sobre taças de alumínio contendo um material exsicante (sílica gel) e fixados com um aro de alumínio, selado com parafina pura fundida, de acordo com a descrição da norma. As amostras foram depositadas num exsicador contendo uma solução de H₂SO₄ a 18%. O exsicador foi colocado numa estufa com temperatura controlada a 38°C.

A transmissão de vapor de água foi calculada utilizando a equação 8.

$$WVT = G/tA = (G/t)/A \quad (8)$$

Onde G [g] é a variação do peso das taças ao longo do tempo, t [h] é o tempo correspondente e A [m²] a área exposta do filme.

A permeância foi calculada recorrendo à equação 9:

$$\text{Permeância} = WTV/\Delta P = WTV/S(R1 - R2) \quad (9)$$

Onde: ΔP é a diferença de pressão de vapor (em mmHg (1.333x10² Pa));

S é a pressão de vapor de saturação à temperatura de teste;

R1 = 90% e R2 = 0%.

A pressão de vapor de água de saturação a 38°C foi considerada como S = 49,692 mmHg.

O coeficiente de permeabilidade ao vapor de água, P(H₂O), foi calculado segundo a equação 10.

$$P(H_2O) = \text{Permeância} \times \text{Espessura} \quad (10)$$

A espessura corresponde à espessura dos filmes.

CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS

Foram produzidos filmes de PVA e filmes compósitos (PVA/Micrograf e PVA/Micrograf PY) com diferentes percentagens de reforço, tal como se descreveu na secção experimental 3. Todos os filmes produzidos eram homogéneos à escala macroscópica. Na Figura 31, estão representados os compósitos com grafite não exfoliada sendo que os filmes produzidos com grafite exfoliada apresentam a mesma coloração. Os filmes de PVA não apresentavam coloração e eram transparentes, enquanto os compósitos apresentavam uma tonalidade cinzenta, mais ou menos escura conforme a concentração de Micrograf. Os diversos filmes exibiram espessuras variadas entre 50 μ e 100 μ . A caracterização dos diferentes tipos de filmes é efetuada através de várias técnicas. Estes resultados, assim como a sua discussão, são apresentados seguidamente.

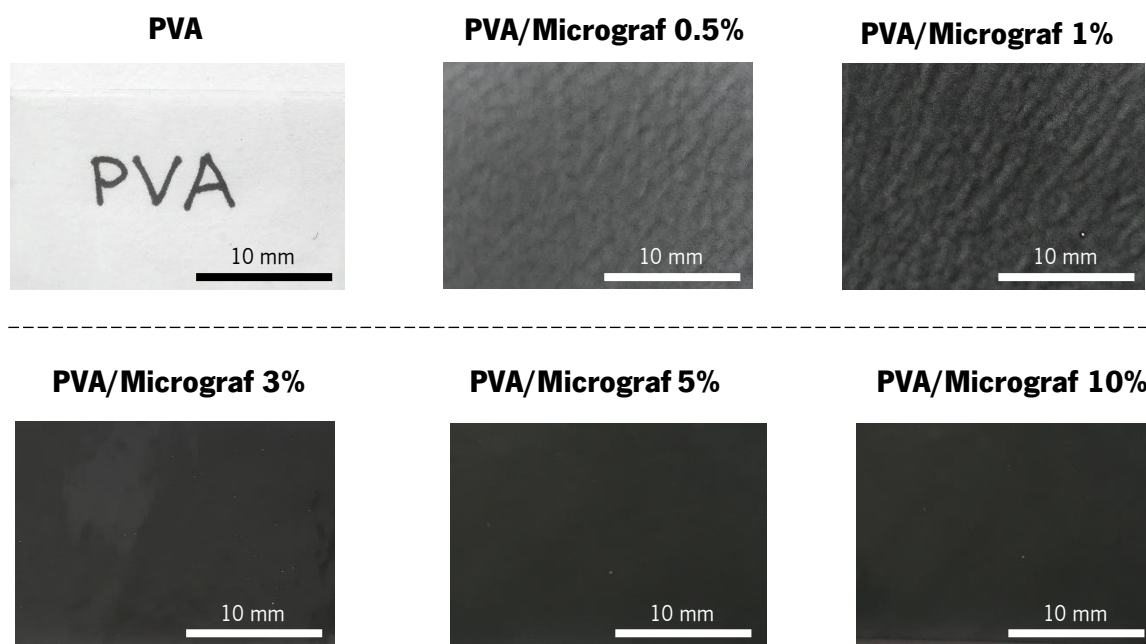


Figura 31. Representação macroscópica do filme de PVA e os compósitos PVA/Micrograf.

4.1.1. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento permitiu avaliar a morfologia dos compósitos e a dispersão das cargas na matriz polimérica. Na Figura 32 e 33 encontram-se representadas as imagens obtidas para as secções transversais do PVA e dos compósitos com 3 wt% e 10 wt% de grafite e grafite exfoliada, respetivamente. As imagens revelam que existe uma boa interface entre a matriz polimérica e a grafite, podendo ainda observar-se cargas com diferentes dimensões. Também se vê que há uma acumulação de grafite de um dos lados dos filmes, ao longo da espessura, ou seja, na região onde os filmes se encontravam em contacto com o substrato usado na sua produção. Relativamente à dispersão das cargas, é possível observar que com 3 wt% de grafite não exfoliada, a superfície inferior tem menos acumulação quando comparada com o compósito com maior carga.

Comparando todas as amostras, é possível concluir que as cargas depositadas na região inferior dos filmes são as partículas maiores. Como a exfoliação da grafite permitiu reduzir o tamanho das folhas de grafeno, nestas amostras observa-se partículas de dimensões inferiores às observadas nos compósitos com grafite não exfoliada. Este fenómeno é mais visível no compósito com 3 wt% de grafite exfoliada em que existem mais partículas dispersas ao longo da secção transversal.

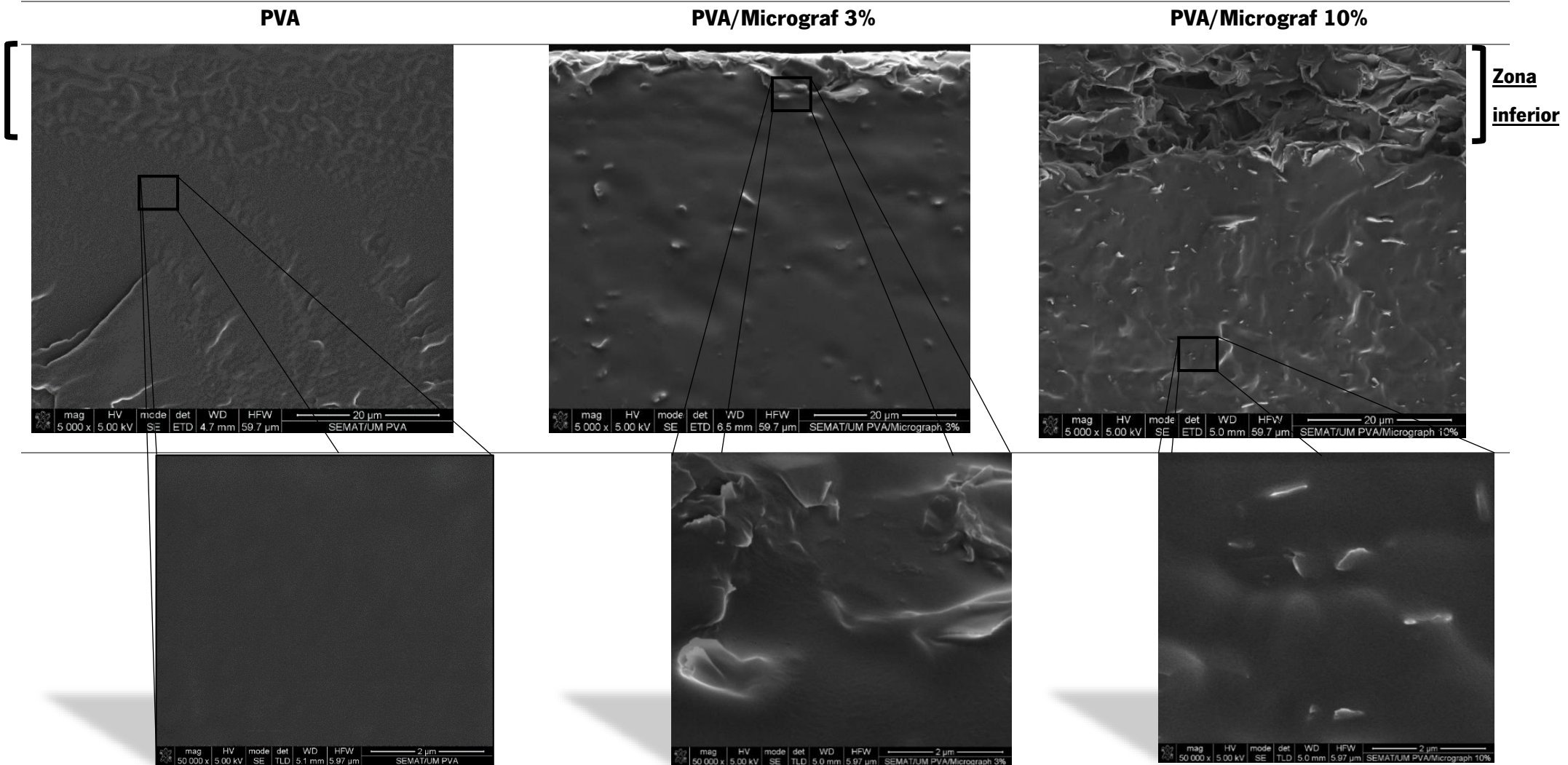


Figura 32. Imagens obtidas por SEM do PVA, PVA/Micrograf 3% e PVA/Micrograf 10%.

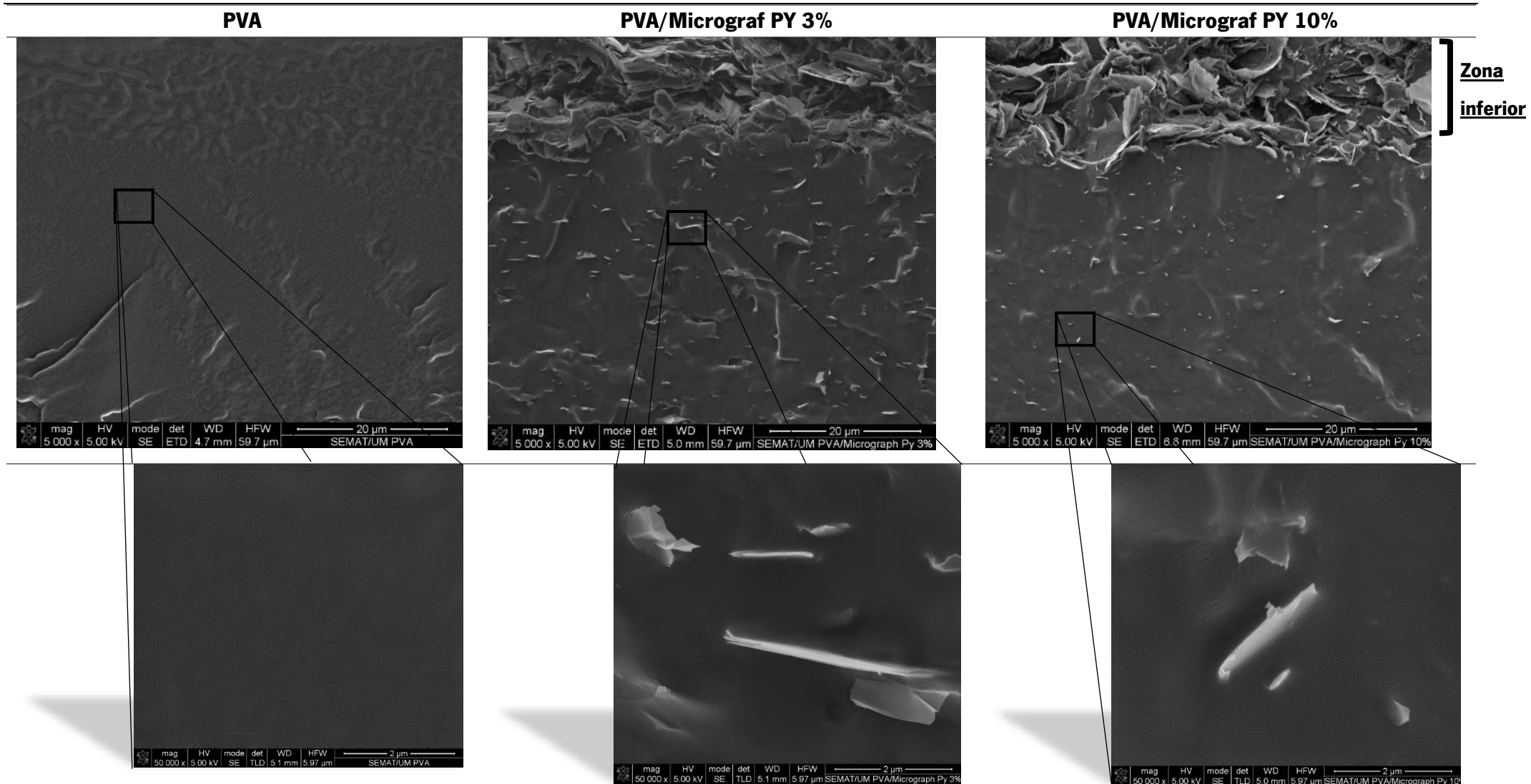


Figura 33. Imagens obtidas por SEM do PVA, PVA/Micrograf PY 3% e PVA/Micrograf PY 10%.

4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O estudo da análise termogravimétrica permitiu comparar o efeito das cargas de grafite e grafite exfoliada na degradação térmica dos diferentes compósitos. Na Figura 34 estão representados os resultados de TGA para a matriz de PVA e para os diferentes compósitos com a grafite Micrograf. Verifica-se que os filmes apresentam uma perda de peso inicial, entre 80 e 120°C, associada à presença de humidade nas amostras. A temperatura de degradação diminuiu ligeiramente com o aumento da percentagem de carga.

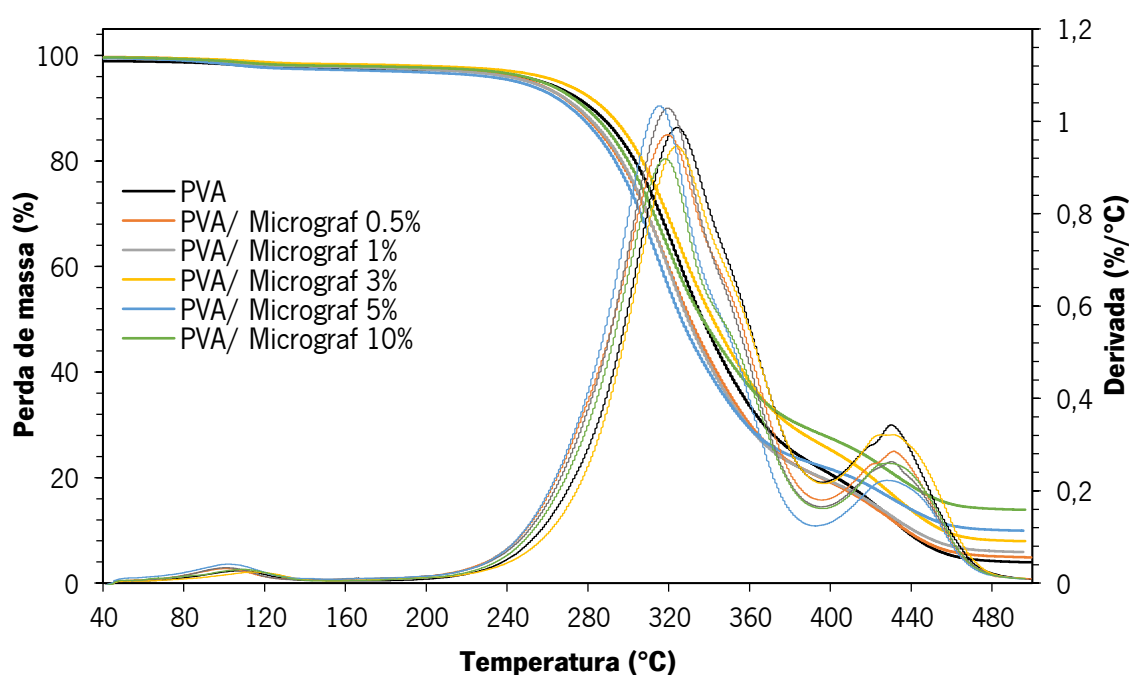


Figura 34. Curvas TGA dos compósitos PVA/Micrograf e respetivas curvas da primeira derivada.

As curvas de TGA dos filmes compósitos com a grafite exfoliada estão apresentadas na Figura 35. Verifica-se que estas amostras também apresentam uma degradação inicial entre os 80 a 120 °C, devido à presença de humidade.

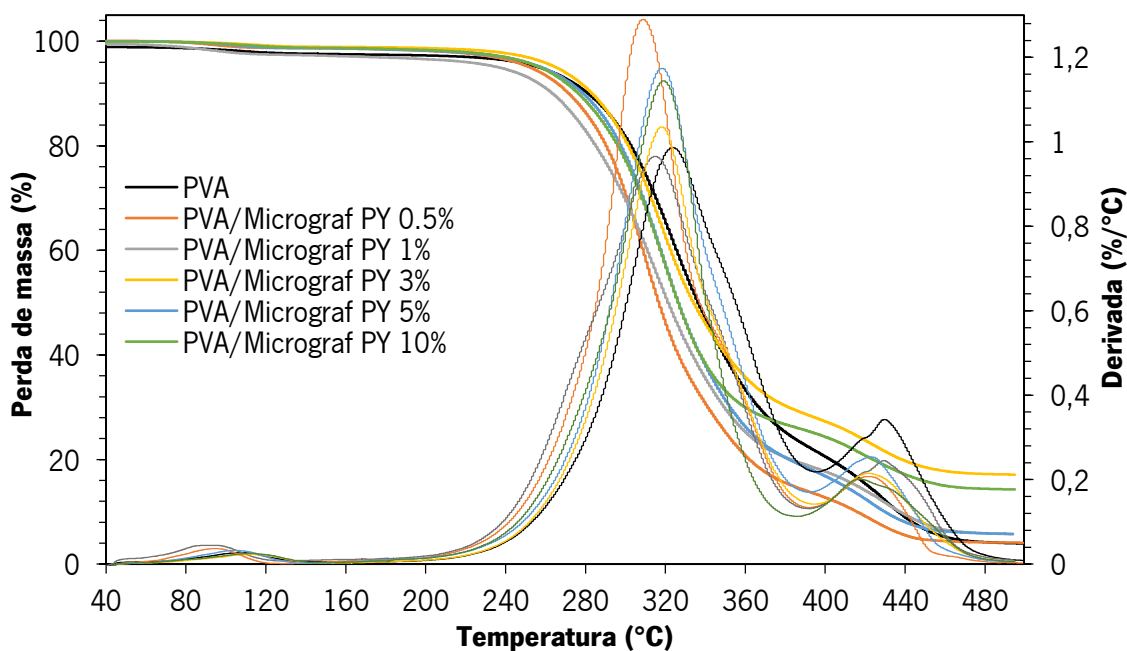


Figura 35. Curvas TGA dos compósitos PVA/Micrograf PY e respetivas curvas da primeira derivada.

Os resultados de TGA (Figura 34 e 35) mostram que a degradação do PVA e dos compósitos tem início a aproximadamente 200°C. Na Tabela 4 encontram-se os valores de temperatura de degradação calculados para as diferentes amostras (Tonset e Tmax.deg). Pode verificar-se que a perda de massa diminui ligeiramente com o aumento da incorporação de grafite e de grafite exfoliada.

Conclui-se ainda que a presença de grafite não alterou significativamente as temperaturas de degradação térmica do PVA.

Na Tabela 4 encontram-se também os valores obtidos para a percentagem de carga determinada pelo ensaio de TGA dos filmes compósitos. Nos compósitos com grafite exfoliada verifica-se que há variações significativas relativamente ao valor nominal de carga. No entanto o ensaio de TGA foi realizado apenas para uma amostra de cada compósito. Atendendo à heterogeneidade da distribuição de carga nos filmes, é possível que este resultado seja devido a esse facto. Seria necessário realizar um elevado número de ensaios de TGA de modo a que o resultado da análise tivesse significado estatístico.

Tabela 4. Valores obtidos no ensaio TGA.

	Carga nominal (%)	Perda de massa (%)	Resíduo Final (%)	T_{onset} (°C)	T_{max. deg} (°C)	Carga real (%)
PVA	-	94,93	3,94	288,31	323,94	-
PVA/Micrograf	0,5	94,76	4,87	281,49	319,16	0,97
	1	93,49	5,88	283,34	319,10	2,02
	3	91,64	7,94	289,1	322,78	4,16
	5	89,53	9,94	280,81	315,41	6,25
	10	85,68	13,89	281,97	317,45	10,36
PVA/Micrograf PY	0,5	95,92	4,08	280,11	309,33	0,08
	1	93,76	5,72	274,11	315,57	1,02
	3	82,84	17,12	318,25	318,15	7,55
	5	94,18	5,78	286,48	319,23	1,05
	10	85,63	14,27	284,25	319,39	5,92

4.1.3. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Foram efetuados ensaios de DSC para estudar a influência da incorporação de grafite e grafite exfoliada na matriz do PVA. As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados do PVA e dos compósitos PVA/Micrograf e PVA/Micrograf PY. A curva do primeiro aquecimento dos resultados revela que existe uma grande quantidade de humidade na amostra. Isto deve-se ao facto do PVA ser higroscópico. Além disso, é visível que a água atua como um agente plasticizante pois a temperatura de transição vítrea do 1º aquecimento é significativamente inferior ao valor correspondente ao segundo aquecimento. No 2º aquecimento, as amostras já não revelam a presença de humidade, pois foram previamente aquecidas acima da temperatura de fusão e mantidas a essa temperatura durante 2 minutos. Assim, o cálculo de todas as propriedades térmicas das várias amostras foi efetuado a partir das curvas do segundo aquecimento, para que a presença de humidade não afetasse a interpretação dos resultados. A tabela 5 apresenta os valores das propriedades térmicas calculadas para as diferentes amostras: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), capacidade calorífica (ΔC_p), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade (χ_c). Todos os resultados obtidos resultam de apenas um ensaio de cada composição. Para ser mais simples analisar o efeito da percentagem de reforço nas

propriedades térmicas medidas, a variação destas propriedades é também apresentada sob a forma de gráfico - Figura 38.

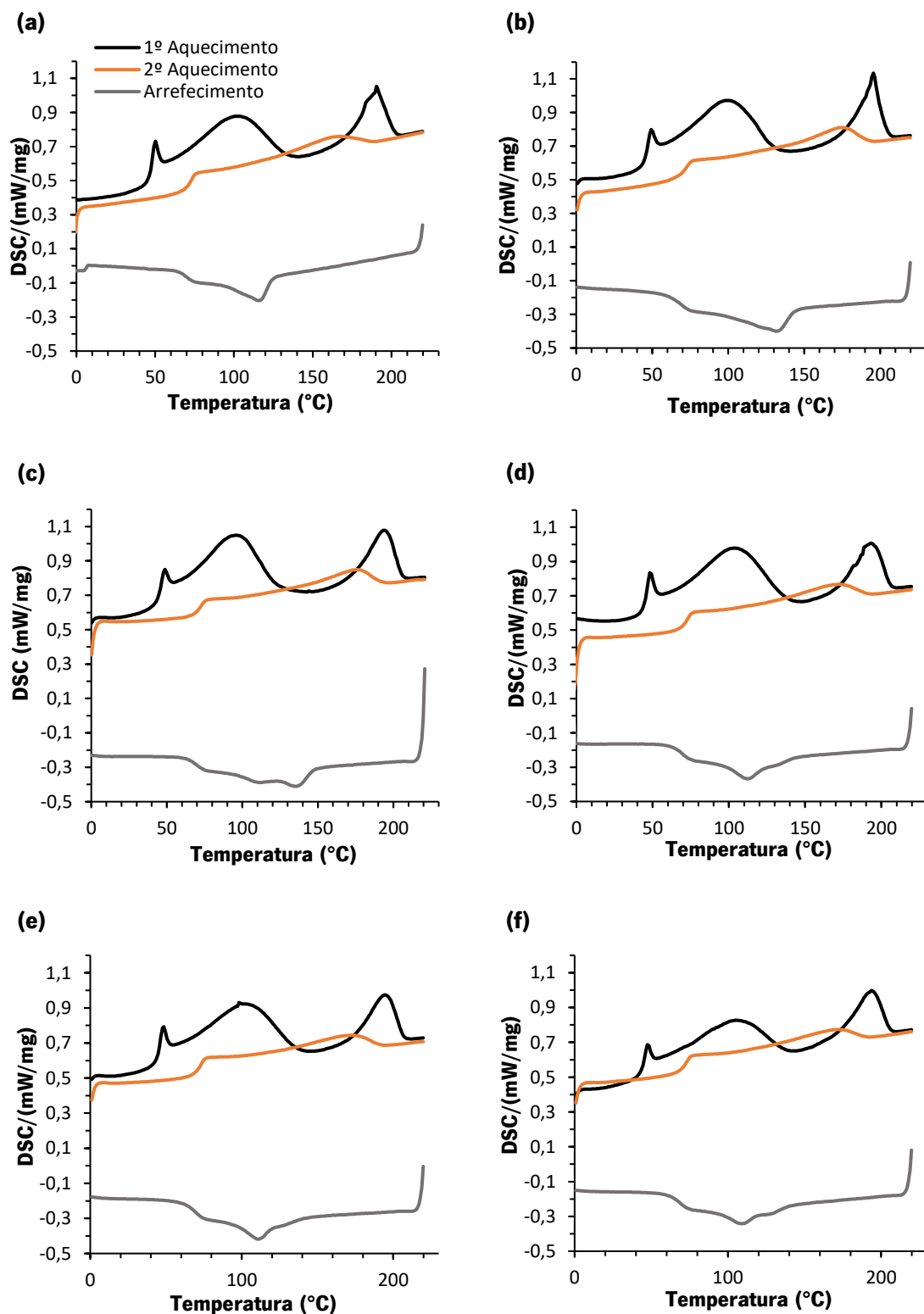


Figura 36. Curvas resultantes do ensaio de DSC relativas ao 1ºAquecimento, 2ºAquecimento e Arrefecimento para: **(a)** PVA; **(b)** PVA/Micrograf 0.5%; **(c)** PVA/Micrograf 1%; **(d)** PVA/Micrograf 3%; **(e)** PVA/Micrograf 5%; **(f)** PVA/Micrograf 10%.

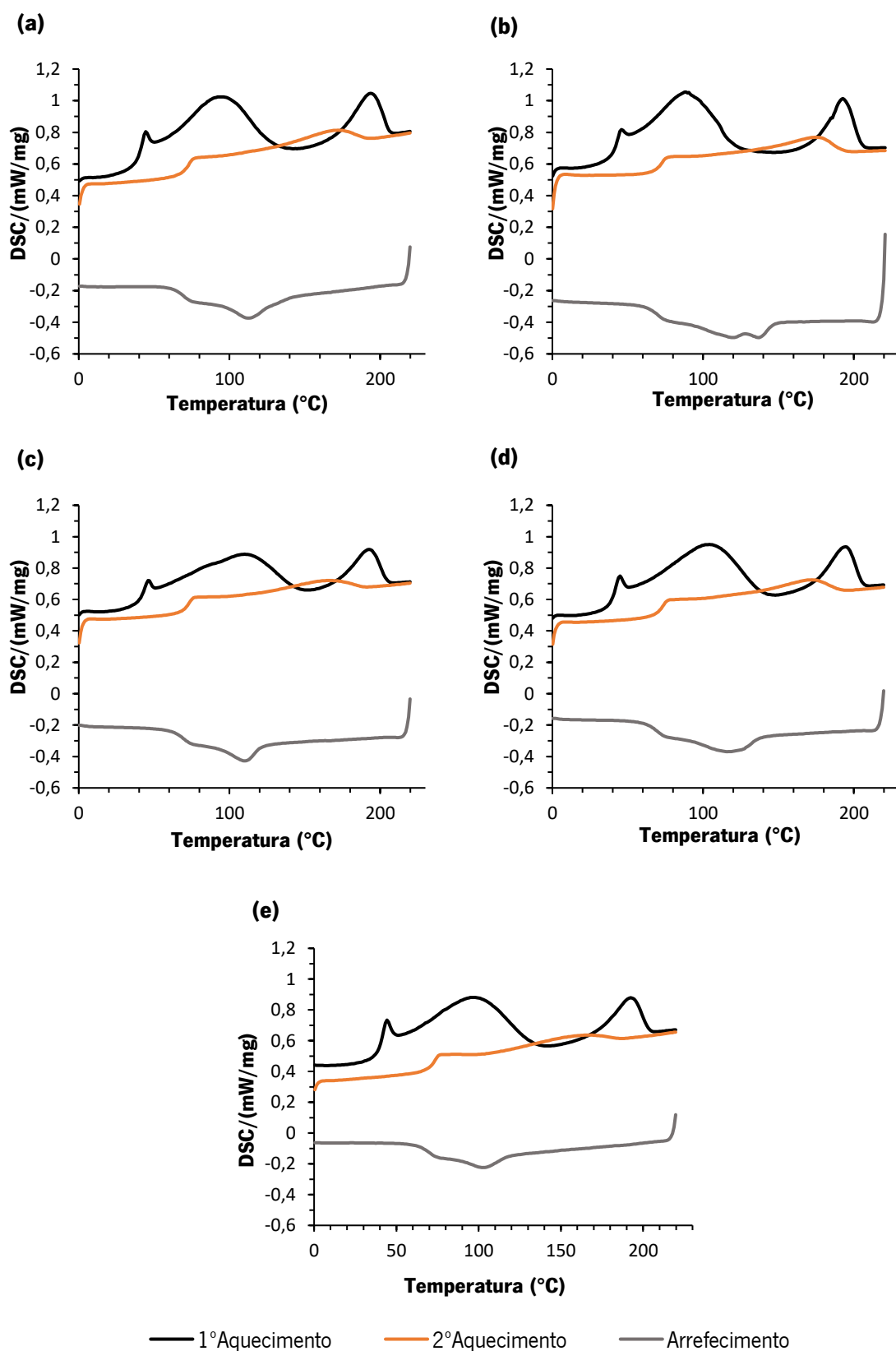


Figura 37. Curvas resultantes do ensaio de DSC relativas ao 1° Aquecimento, 2° Varrimento e Arrefecimento para: **(a)** PVA/Micrograf PY 0.5%; **(b)** PVA/Micrograf PY 1%; **(c)** PVA/Micrograf PY 3%; **(d)** PVA/Micrograf PY 5%; **(e)** PVA/Micrograf PY 10%.

Através da análise das Figura 38 ((a) e (b)), conclui-se que as temperaturas de transição vítrea e de fusão praticamente não variam com a incorporação de grafite e de grafite exfoliada. Os valores obtidos para a T_g e T_f foram aproximadamente 70°C e 170°C , respectivamente.

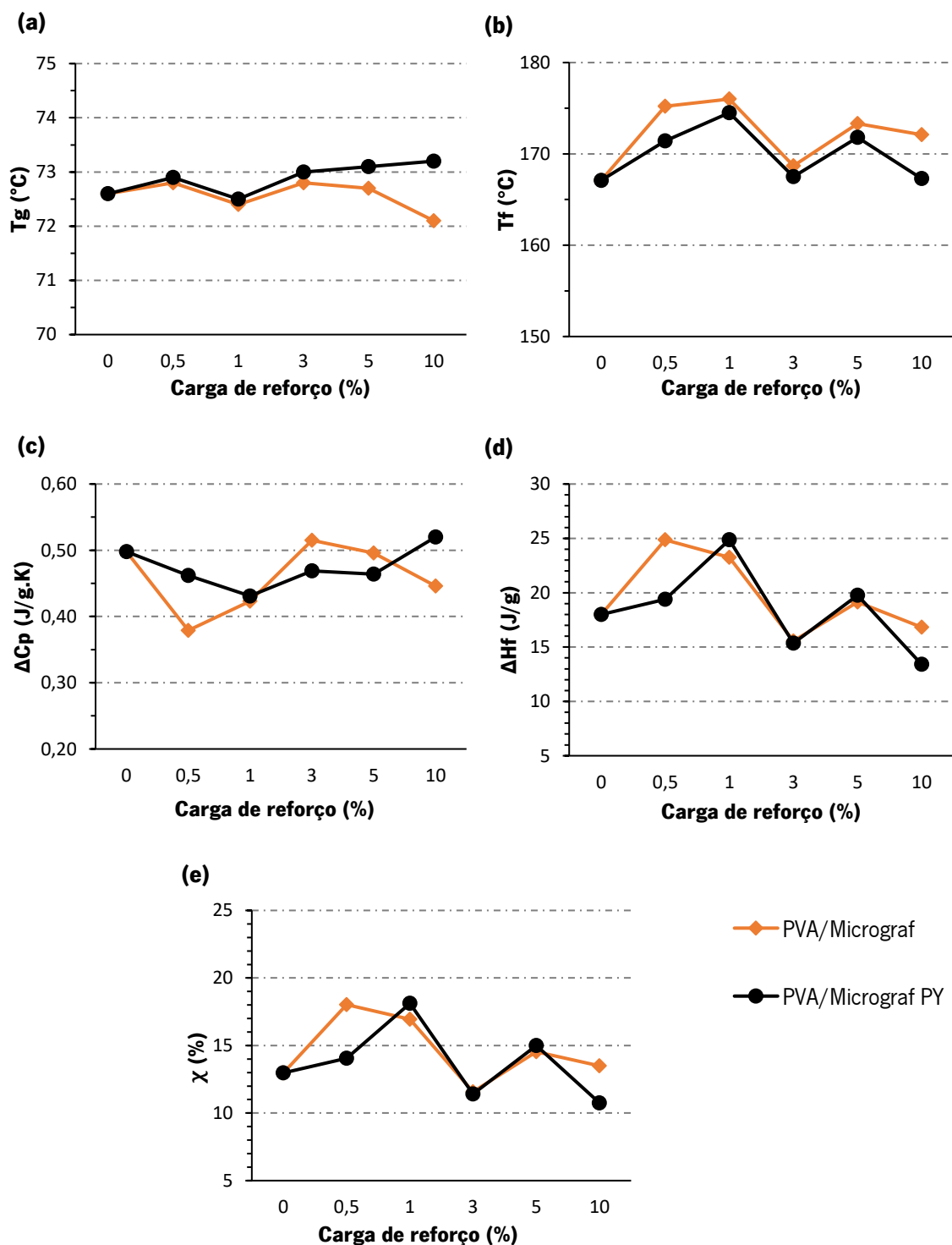


Figura 38. (a) Temperatura de transição vítrea, (b) Temperatura de fusão, (c) Capacidade calorífica, (d) Entalpia de fusão, (e) Grau de cristalinidade do PVA em função do tipo e da percentagem de reforço.

Do mesmo modo, através da análise da Figura 38 ((c) e (d)) verifica-se que o valor da capacidade calorífica e entalpia de fusão não sofre alterações significativas com a incorporação das cargas. Os valores médios obtidos para ΔC_p e ΔH_f foram 0.50 J/g.K e 20 J/g, respetivamente.

Relativamente ao grau de cristalinidade, o valor obtido para o PVA puro foi 13%. Como pode ser observado na Figura 38 (e), o grau de cristalinidade do PVA aumenta com o aumento da percentagem de grafite, para percentagens até 1%, atingindo um valor máximo de 18%. Para valores superiores a 1%, χ_c tende a diminuir com o aumento da quantidade de carga. O aumento do grau de cristalinidade para percentagens até 1% pode indicar que nestes compósitos existe uma boa interação entre a matriz polimérica e a grafite. A diminuição da cristalinidade observada para valores superiores a 1% pode ser justificada pela dispersão não homogênea de grafite e pela existência de aglomerados.

Tabela 5. Resultados de DSC para o PVA e os diferentes compósitos.

	Carga	Tg (°C)	ΔC_p (J/g.K)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)
PVA	0	73	0,50	167	18,0	13
PVA/Micrograf	0,5	73	0,38	175	24,9	18
	1	72	0,42	176	23,3	17
	3	73	0,52	169	15,6	12
	5	73	0,50	173	19,1	15
	10	72	0,45	172	16,8	13
	0,5	73	0,46	171	19,4	14
PVA/Micrograf PY	1	73	0,43	175	24,9	18
	3	73	0,47	168	15,4	11
	5	73	0,46	172	19,8	15
	10	73	0,52	167	13,4	11

4.1.4. Caracterização mecânica

Foram efetuados ensaios de tração uniaxial para analisar o efeito da incorporação de grafite e grafite exfoliada nas propriedades mecânicas do PVA. Os resultados obtidos resultam de uma média de seis amostras diferentes de cada composição. Na Figura 39 é possível observar as curvas representativas do PVA e dos diferentes compósitos.

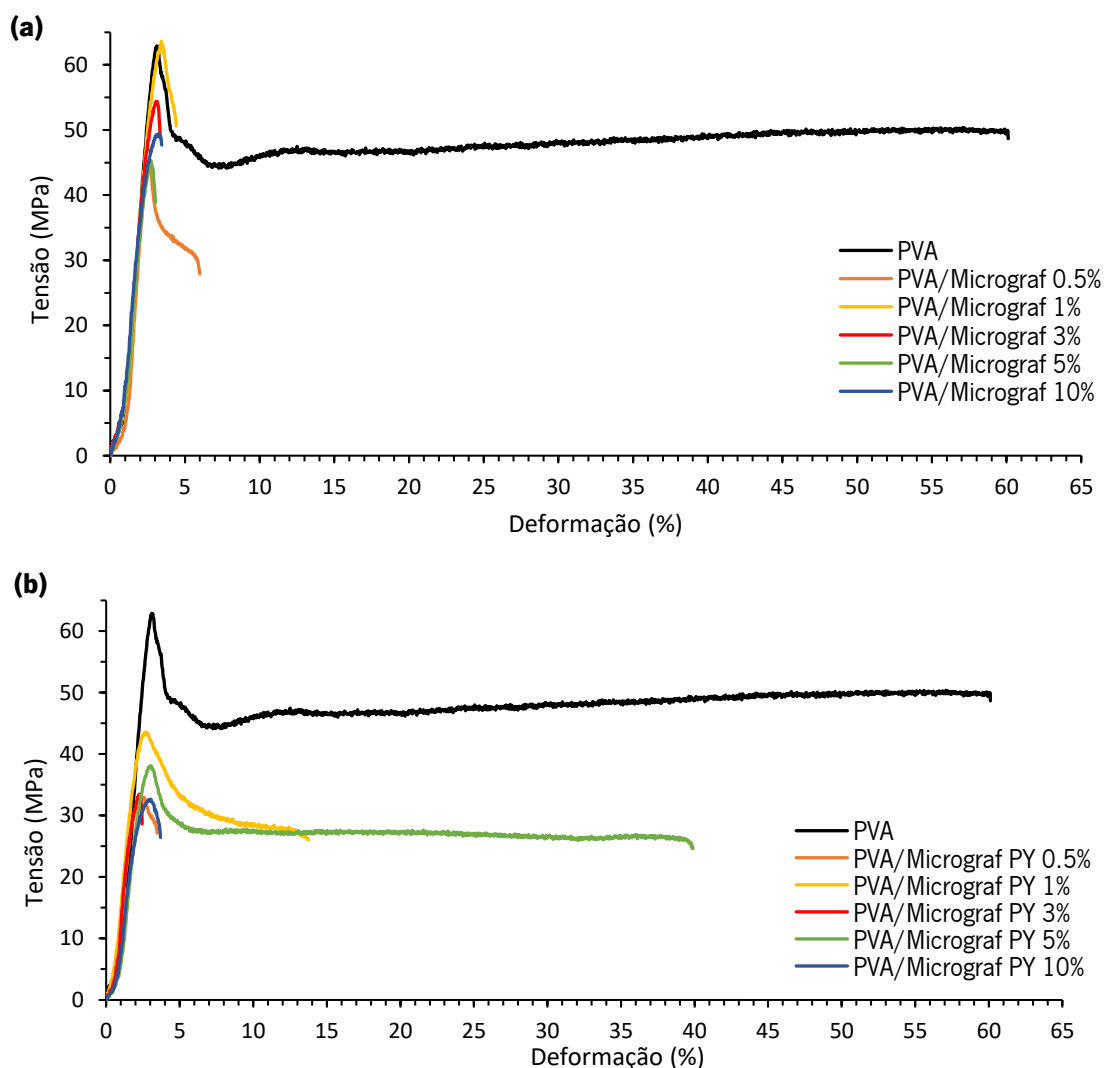


Figura 39. Curvas tensão-deformação representativas para **(a)** compósitos PVA/Micrograf, **(b)** compósitos PVA/Micrograf PY.

Através dos resultados dos ensaios de tração uniaxial, foi possível calcular a tensão de cedência, deformação de cedência, tensão de rotura, deformação de rotura e módulo de Young - Tabela 6. A variação destas propriedades é também apresentada sob a forma gráfica, para ser mais simples analisar o efeito do reforço nas propriedades mecânicas - Figura 40. Assim, verifica-se que a tensão de cedência dos compósitos diminui relativamente à matriz polimérica com a adição de Micrograf e apresenta valores ainda mais baixos nos filmes com grafite exfoliada (Figura 40 (a)). Relativamente ao Módulo de Young, os valores para os filmes compósitos PVA/Micrograf são semelhantes ao valor do PVA, enquanto que os filmes PVA/Micrograf PY exibem valores ligeiramente mais baixos (Figura 40 (b)).

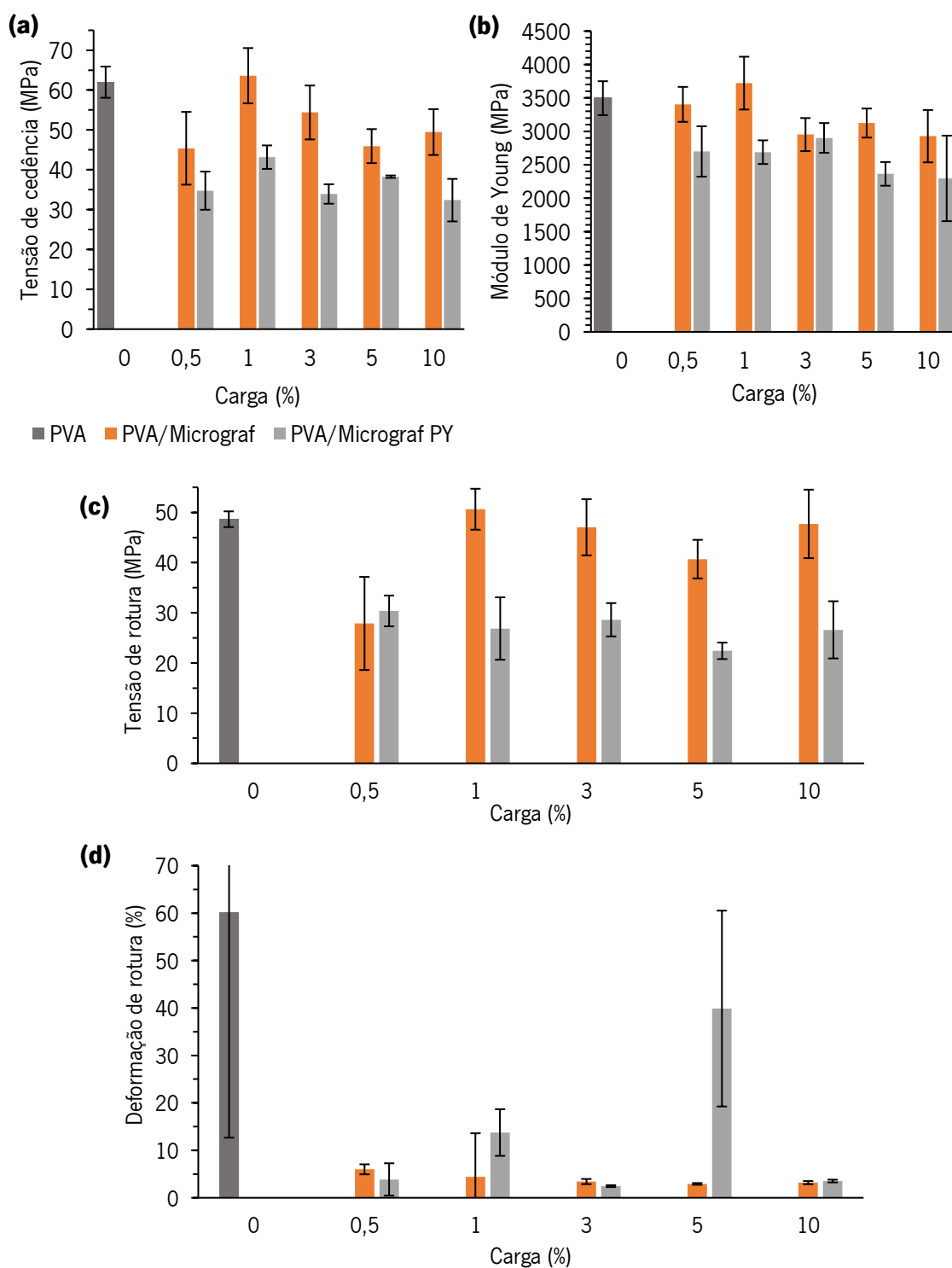


Figura 40. Propriedades mecânicas: **(a)** Tensão de cedência, **(b)** Módulo de Young, **(c)** Tensão de rotura, **(d)** Deformação de rotura para PVA e seus compósitos.

Na Figura 40 (c) é possível verificar que a tensão de rotura dos compósitos com Micrograf é semelhante ao valor do PVA mas há uma diminuição considerável desta propriedades nos

compósitos com grafite exfoliada. Relativamente à deformação de rotura, observa-se uma diminuição acentuada em todos os compósitos (Figura 40 (d)).

Conclui-se assim que a adição de diferentes percentagens dos dois tipos de grafite selecionados não se traduz numa melhoria significativa das propriedades mecânicas dos compósitos PVA/grafite. Este facto pode ser atribuído à dispersão não homogénea das cargas, observada nos resultados de SEM. Do mesmo modo, o facto de os compósitos com grafite exfoliada apresentarem resultados mais baixos é justificado pela variação dos valores de carga real da análise termogravimétrica. Como foi verificado anteriormente através do ensaio de DSC o grau de cristalinidade tende a diminuir e consequentemente afetou as propriedades mecânicas, levando a uma ligeira diminuição na rigidez dos compósitos.

Zhao et al. [92] compararam as propriedades mecânicas de filmes compósitos de PVA/óxido de grafite reduzido produzidos por evaporação do solvente, e verificaram que a resistência à tração aumenta com a incorporação de carga, aumentando em 150% do PVA para o compósito com 1.8 wt%, isto é de 17MPa para 42MPa. Contudo com o aumento de carga de 1.8 wt% para 3 wt% não provocou diferenças significativas nas propriedades mecânicas [92]. Outros autores como, Shen et al. [93] e J.Wang et al. [3] mostraram que é possível obter propriedades mecânicas melhoradas tal como já foi referido da secção 2.3.3. Assim podemos concluir que o efeito da dispersão heterogénea das cargas nos filmes compósitos compromete as propriedades mecânicas.

Tabela 6. Resultados das propriedades mecânicas.

Materiais	Carga (%)	Tensão de cedência (MPa)	Deformação de cedência (%)	Tensão de rotura (MPa)	Deformação de Rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PVA	-	61,98 ± 3,92	4,15 ± 0,87	48,65 ± 1,57	60,11 ± 47,44	3496,0 ± 253,83
PVA/Micrograf	0,5	45,39 ± 9,13	2,56 ± 0,29	27,87 ± 9,27	6,00 ± 1,05	3403,4 ± 261,59
	1	63,60 ± 6,94	3,42 ± 0,36	50,63 ± 4,08	4,42 ± 9,18	3721,2 ± 394,86
	3	54,38 ± 6,77	3,00 ± 0,28	47,04 ± 5,60	3,42 ± 0,54	2951,4 ± 247,25
	5	45,93 ± 4,26	2,78 ± 0,18	40,69 ± 3,85	2,92 ± 0,18	3123,6 ± 217,48
	10	49,45 ± 5,74	2,92 ± 0,36	47,71 ± 6,82	3,20 ± 0,33	2927,7 ± 391,71
	0,5	34,75 ± 4,79	2,36 ± 0,15	30,37 ± 3,07	3,86 ± 3,41	2699,0 ± 376,59
PVA/Micrograf PY	1	43,16 ± 2,95	2,50 ± 0,23	26,86 ± 6,22	13,75 ± 4,92	2688,5 ± 176,76
	3	33,92 ± 2,44	2,33 ± 0,14	28,61 ± 3,32	2,44 ± 0,19	2901,4 ± 222,55
	5	38,26 ± 0,30	3,08 ± 0,26	22,42 ± 1,64	39,89 ± 20,64	2363,4 ± 177,42
	10	32,38 ± 5,33	2,89 ± 0,16	26,60 ± 5,70	3,53 ± 0,29	2296,0 ± 639,51

4.1.5. Propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos compósitos poliméricos dependem das características, dispersão, formação de vias condutoras ou aglomerados das cargas de reforço incorporadas [110] [111]. Neste trabalho analisou-se a influência da quantidade de cargas incorporadas na matriz do PVA na sua condutividade elétrica. Na Figura 41 podemos observar o efeito da incorporação das diferentes quantidades de cargas na condutividade elétrica dos compósitos. Todos os resultados obtidos resultam de quatro ensaios diferentes para cada composição.

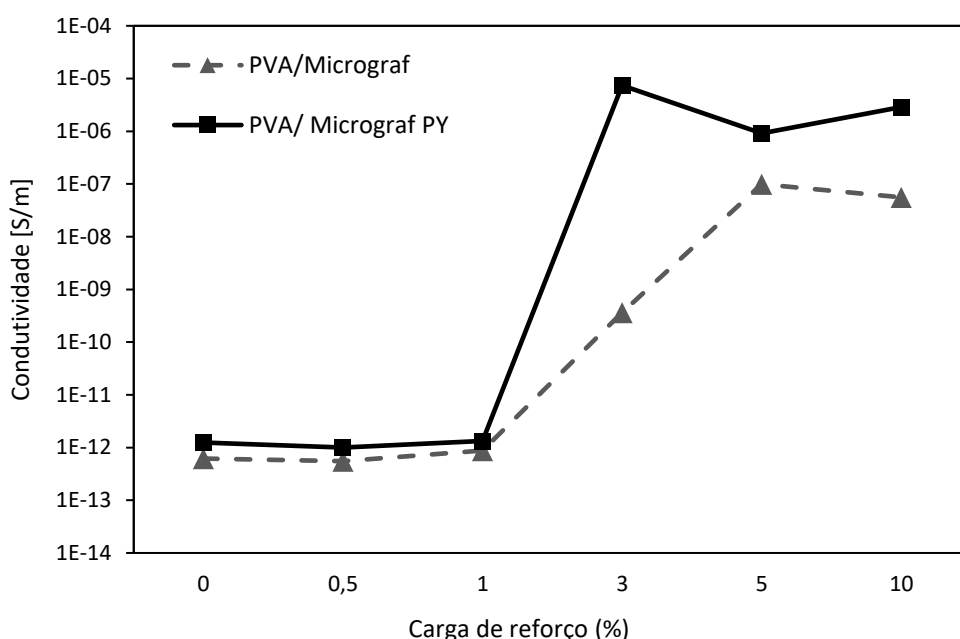


Figura 41. Condutividade elétrica em função da percentagem de carga.

Como grande parte dos polímeros, os filmes de PVA são isolantes e apresentam uma condutividade elétrica de $6,19 \times 10^{-13}$ S/m. Os resultados obtidos mostram que a condutividade elétrica dos compósitos aumenta significativamente com a incorporação 3 wt%. A condutividade é mais elevada com 3 wt% de grafite exfoliada, com valores na ordem dos 10^{-6} S/m. Em comparação com a matriz polimérica, este resultado mostra um aumento de 6 ordens de grandeza, ou seja, apresenta um valor próximo de condutividade elétrica típica dos materiais semicondutores. Contudo os compósitos com a grafite não exfoliada apenas se aproximam desses valores com 5 wt% de carga.

Verificou-se ainda que a ordem de grandeza da condutividade elétrica dos compósitos com grafite não exfoliada mantêm-se constante para percentagens de reforço superiores a 5 wt% e superiores a 3 wt% para os compósitos com grafite exfoliada.

A condutividade elétrica de filmes compósitos é afetada pela dispersão e aglomeração de cargas na matriz polimérica. Assim, o aumento da percentagem de reforço para valores superiores a 5 wt% pode ter provocado a formação de aglomerados, impedindo a condução eficiente de eletrões.

Na Tabela 7 encontram-se os valores médios resultantes dos ensaios elétricos para o PVA e seus compósitos.

Tabela 7. Resultados da resistividade e condutividade elétrica do PVA e dos compósitos.

	Percentagem de reforço [%]	Resistividade [$\Omega \cdot m$]	Condutividade [S/m]
PVA	-	$1,62 \times 10^{12}$	$6,19 \times 10^{-13}$
PVA/Micrograf	0,5	$1,93 \times 10^{12}$	$5,51 \times 10^{-13}$
	1	$1,14 \times 10^{12}$	$8,81 \times 10^{-13}$
	3	$2,74 \times 10^9$	$3,66 \times 10^{-10}$
	5	$1,16 \times 10^8$	$9,91 \times 10^{-8}$
	10	$1,09 \times 10^8$	$5,61 \times 10^{-8}$
PVA/Micrograf PY	0,5	$2,23 \times 10^{12}$	$4,49 \times 10^{-13}$
	1	$2,17 \times 10^{12}$	$4,60 \times 10^{-13}$
	3	$1,40 \times 10^5$	$7,39 \times 10^{-6}$
	5	$1,22 \times 10^6$	$8,17 \times 10^{-7}$
	10	$4,51 \times 10^5$	$2,81 \times 10^{-6}$

4.1.6. Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi estudada nos filmes de PVA e respectivos compósitos com 0,5 wt%, 3 wt% e 10 wt% de reforço. Os resultados obtidos resultam de uma média de duas amostras diferentes para o PVA e os compósitos.

Através da análise da Figura 42 conclui-se que não existe variações significativas de permeabilidade ao vapor de água e que os compósitos apresentam valores semelhantes ao PVA. Estes resultados podem ser justificados devido à heterogeneidade das partículas observadas na microscopia eletrônica de varrimento.

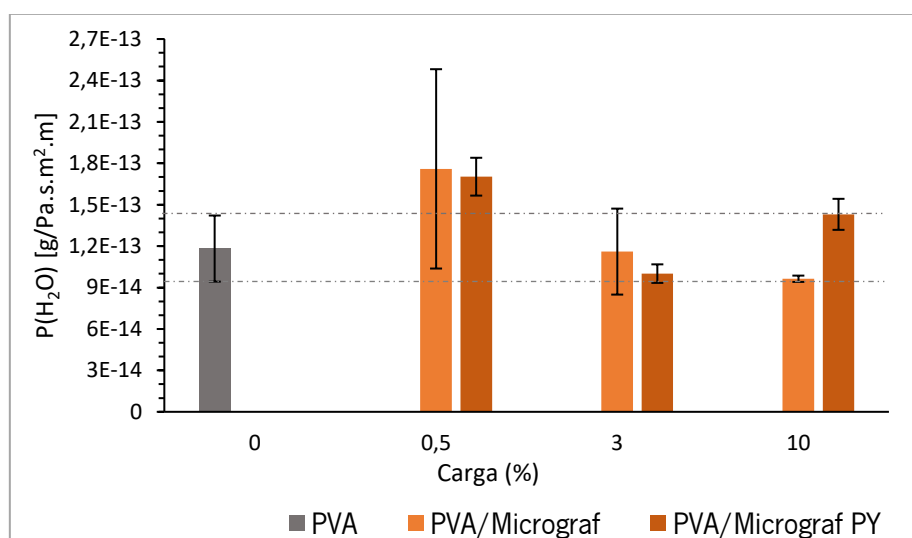


Figura 42. Resultados de permeabilidade obtidos para: PVA, PVA/Micrograf (0.5%,3%,10%) e PVA/Micrograf PY (0.5%,3%,10%).

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Este projeto teve como principal objetivo a produção de filmes compósitos à base de poli(álcool vinílico), grafite e grafite exfoliada, bem como o estudo da dispersão das diferentes quantidades de carga na matriz. De igual modo, procedeu-se ao estudo das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, entre outras, para possível aplicação biomédica. Foram preparados compósitos com 0,5, 1, 3, 5 e 10 wt% através do método de mistura em solução e produzidos filmes pela técnica de evaporação do solvente.

Pela observação das imagens de microscopia eletrônica de varrimento podemos concluir que a interface entre o PVA e a grafite Micrograf é boa, tanto no caso da grafite original como para a grafite exfoliada Micrograf PY. A microscopia eletrônica permitiu também observar efeitos de acumulação de grafite de um dos lados do filme, dado que o processo de evaporação da água é lento e permite a deposição de grafite por gravidade. Esta observação demonstra a heterogeneidade dos filmes, e justifica as reduzidas propriedades mecânicas que estes apresentaram.

Relativamente à caracterização térmica, a análise TGA permitiu concluir que a perda de massa quer para o PVA quer para os compósitos inicia-se a 200°C e que a presença de grafite não alterou significativamente as temperaturas de degradação térmica do PVA. Através da análise do ensaio de calorimetria diferencial de varrimento podemos concluir também que a incorporação de grafite não provocou efeitos significativos nas temperaturas de fusão e transição vítrea. Relativamente ao grau de cristalinidade a grafite provocou um aumento com 1 wt% e diminui com cargas superiores.

Os resultados de caracterização mecânica mostraram que a adição de diferentes percentagens de grafite não exfoliada e exfoliada não contribuiu para uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas.

A análise das propriedades elétricas mostrou que a condutividade elétrica dos compósitos PVA/Grafite exfoliada aumenta com o aumento da percentagem de carga até pelo menos 3 wt%, sendo que com esta quantidade o compósito apresenta valores de condutividade elétrica próximos das características de um material semicondutor. Relativamente aos compósitos PVA/grafite, apenas com 5 wt% é que se aproxima também destes valores. A partir destes resultados podemos concluir que a exfoliação da grafite beneficiou as propriedades elétricas. Isto indica que, uma quantidade razoável de folhas de grafite dispersas na matriz proporciona ao compósitos obter características de condutividade elétrica semelhante aos materiais semicondutores.

Relativamente ao estudo da permeabilidade ao vapor de água conclui-se que não existe variações significativas com a incorporação de grafite.

Este projeto permitiu verificar que as propriedades elétricas obtiveram um maior impacto nas propriedades finais de filmes compósitos PVA/grafite. Assim, estes compósitos apresentam características de potenciais aplicações biomédicas como membranas para regeneração de tecidos do corpo humano em que sejam importantes as propriedades de condução elétrica tais como, tecido cardíaco, músculos, tendões e osso.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

De modo a dar continuidade ao trabalho efetuado e entender melhor o comportamento destes dois materiais, são sugeridos os seguintes tópicos como trabalho futuro:

- Otimização do método de processamento aumentando a viscosidade das soluções ou aumentar o grau de exfoliação da grafite para minimizar a deposição das cargas. Optar por outro método de produção dos filmes tal como *Layer-by-layer* ou *Spray Drying* também será uma boa opção para reduzir a deposição das cargas;
- Usar outro tipo de grafite para entender a influência das diferentes características;
- Analisar melhor o processo de exfoliação da grafite para otimizar a homogeneidade, dispersão e tamanho das folhas de grafeno;
- Realização da espectroscopia Raman para avaliar a composição superficial do filme e caracterizar a qualidade da grafite no filme;
- Realização de microscopia de força atômica (AFM) para avaliar a rugosidade da superfície;
- Devem ser realizados estudos de biocompatibilidade, dependendo da aplicação prevista, aumentando a diversidade de potenciais aplicações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials : a review," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, 2001.
- [2] S. C. Sahu, A. K. Samantara, and J. Mohanta, "Graphene : Synthesis , Properties and Application," *Scrivener Publ. LLC*, no. June, 2015.
- [3] J. Wang, X. Wang, C. Xu, M. Zhang, and X. Shang, "Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance," *Polym. Int.*, vol. 60, no. 5, pp. 816–822, 2011.
- [4] I. B. Aranha and E. F. Lucas, "Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas : Avaliação do Balanço Hidrófilo / Lipófilo," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 11, pp. 174–181, 2001.
- [5] D. Liu, Q. Bian, Y. Li, Y. Wang, A. Xiang, and H. Tian, "Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 129, pp. 146–152, 2016.
- [6] Y. Li, W. Wu, F. Lin, and A. Xiang, "The interaction between poly(vinyl alcohol) and low-molar-mass poly(ethylene oxide)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 126, no. 1, pp. 162–168, 2012.
- [7] S. Mallakpour and M. Dinari, "Synthesis and Properties of Biodegradable Poly(vinyl alcohol)/Organo-nanoclay Bionanocomposites," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 3, pp. 732–740, 2012.
- [8] P. J. Lee, C. C. Ho, C. S. Hwang, and S. J. Ding, "Improved physicochemical properties and biocompatibility of stainless steel implants by PVA/ZrO₂-based composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 374–380, 2014.
- [9] X. Wang, T. Yucel, Q. Lu, X. Hu, and D. L. Kaplan, "Silk nanospheres and microspheres from silk/pva blend films for drug delivery," *Biomaterials*, vol. 31, no. 6, pp. 1025–1035, 2010.
- [10] Z. Ismail, A. H. Abdullah, A. S. Zainal Abidin, and K. Yusoh, "Application of graphene from exfoliation in kitchen mixer allows mechanical reinforcement of PVA/graphene film," *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 6, pp. 317–324, 2017.
- [11] X. Wang, J. Rong, Y. Song, X. Yu, Z. Zhan, and J. Deng, "QPHT-graphene: A new two-dimensional metallic carbon allotrope," *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 381, no. 34, pp. 2845–2849, 2017.
- [12] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-. J.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

- [13] E. P. Randviir, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, "A decade of graphene research: Production, applications and outlook," *Mater. Today*, vol. 17, no. 9, pp. 426–432, 2014.
- [14] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [15] D. D. L. Chung, "Review: Graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, 2002.
- [16] K. S. Novoselov *et al.*, "Two-dimensional atomic crystals," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [17] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, 2008.
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [19] A. A. Balandin *et al.*, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [20] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [21] R. R. Nair *et al.*, "Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene," *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5881, pp. 1308–1308, 2008.
- [22] Y. M. Chang, H. Kim, J. H. Lee, and Y. W. Song, "Multilayered graphene efficiently formed by mechanical exfoliation for nonlinear saturable absorbers in fiber mode-locked lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 21, 2010.
- [23] A. Reina *et al.*, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, pp. 1–6, 2008.
- [24] Y. Hernandez *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008.
- [25] G. Eda and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 2392–2415, 2010.
- [26] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, "Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015.
- [27] S. Eigler, C. Dotzer, and A. Hirsch, "Visualization of defect densities in reduced graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 10, pp. 3666–3673, 2012.

- [28] W. Gao, "The chemistry of graphene oxide," in *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, 2015, pp. 61–95.
- [29] S. F. Kiew, L. V. Kiew, H. B. Lee, T. Imae, and L. Y. Chung, "Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: A review," *Journal of Controlled Release*, vol. 226, pp. 217–228, 2016.
- [30] K. E. Whitener and P. E. Sheehan, "Graphene synthesis," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 46, pp. 25–34, 2014.
- [31] C.-M. Seah, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, "Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals," *Carbon N. Y.*, vol. 70, pp. 1–21, 2014.
- [32] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno, "Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 46, p. 20836, 2011.
- [33] Q. H. Wang *et al.*, "Understanding and controlling the substrate effect on graphene electron-transfer chemistry via reactivity imprint lithography," *Nat. Chem.*, vol. 4, no. 9, pp. 724–732, 2012.
- [34] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery," *Langmuir*, vol. 26, no. 5, pp. 3208–3213, 2010.
- [35] D. W. Johnson, B. P. Dobson, and K. S. Coleman, "A manufacturing perspective on graphene dispersions," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382, 2015.
- [36] A. Ciesielski and P. Samori, "Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 381–398, 2014.
- [37] R. S. Edwards and K. S. Coleman, "Graphene synthesis: relationship to applications," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 38–51, 2013.
- [38] M. Lotya *et al.*, "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions," *J. AM. CHEM. SOC.*, no. 11, pp. 3611–3620, 2009.
- [39] H. Ma *et al.*, "Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 503, pp. 68–75, 2017.
- [40] F. Hao, D. Fang, and Z. Xu, "Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 4, pp. 2009–2012, 2011.

- [41] M. J. Park, J. K. Lee, B. S. Lee, Y. W. Lee, I. S. Choi, and S. G. Lee, "Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazolium-based ionic liquids: Effect of anions on solubility," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 1546–1551, 2006.
- [42] V. Georgakilas, *Functionalization of graphene*. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2014.
- [43] J. Park and M. Yan, "Covalent functionalization of graphene with reactive intermediates," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 1, pp. 181–189, 2013.
- [44] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, 2012.
- [45] L. Ren, T. Liu, J. Guo, S. Guo, X. Wang, and W. Wang, "A smart pH responsive graphene/polyacrylamide complex via noncovalent interaction," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 33, p. 335701, 2010.
- [46] W. Du, X. Jiang, and L. Zhu, "From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 36, p. 10592, 2013.
- [47] D. Parviz, S. Das, H. S. T. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia, and M. J. Green, "Dispersions of non-covalently functionalized graphene with minimal stabilizer," *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 8857–8867, 2012.
- [48] X. An *et al.*, "Stable aqueous dispersions of noncovalently functionalized graphene from graphite and their multifunctional high-performance applications," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4295–4301, 2010.
- [49] H. Yang *et al.*, "A simple method for graphene production based on exfoliation of graphite in water using 1-pyrenesulfonic acid sodium salt," *Carbon N. Y.*, vol. 53, pp. 357–365, 2013.
- [50] M. Zhang *et al.*, "Production of graphene sheets by direct dispersion with aromatic healing agents," *Small*, vol. 6, no. 10, pp. 1100–1107, 2010.
- [51] E. P. F. Cunha, "Functionalized graphene for polymer composites," 2016.
- [52] X. Miao *et al.*, "High efficiency graphene solar cells by chemical doping," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2745–2750, 2012.
- [53] F. Schwierz, "Graphene transistors.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. July, p. 487, 2010.

- [54] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene-based biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, no. 12, pp. 4637–4648, 2011.
- [55] W. Wu, Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao, and S.-S. Pei, "Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 3, p. 35603, 2012.
- [56] D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, and K. I. Bolotin, "Graphene: Corrosion-inhibiting coating," *ACS Nano*, vol. 6, no. 2, pp. 1102–1108, 2012.
- [57] T. Kuilla, S. Bhadra, D. H. Yao, N. H. Kim, S. Bose, and J. H. Lee, "Recent advances in graphene based polymer composites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 11, pp. 1350–1375, 2010.
- [58] K. Yang, L. Feng, X. Shi, and Z. Liu, "Nano-graphene in biomedicine: theranostic applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 2, pp. 530–547, 2013.
- [59] T. Assessment, "Polyvinyl Alcohol (Pva)," *Int. J. Toxicol.*, vol. 1, no. 3, pp. 3–5, 2004.
- [60] J. G. Pritchard, *Poly(vinyl alcohol) : basic properties and uses*. Macdonald & Co, 1970.
- [61] C. A. Finch, *Polyvinyl alcohol : developments*. Wiley, 1992.
- [62] G. G. D. Silva, P. J. A. Sobral, R. A. Carvalho, P. V. A. Bergo, O. Mendieta-Taboada, and A. M. Q. B. Habitante, "Biodegradable films based on blends of gelatin and poly (vinyl alcohol): Effect of PVA type or concentration on some physical properties of films," *J. Polym. Environ.*, vol. 16, no. 4, pp. 276–285, 2008.
- [63] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, and R. Solaro, *Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials*, vol. 28, no. 6. 2003.
- [64] W. L. Chai, J. D. Chow, and C. C. Chen, "Effects of Modified Starch and Different Molecular Weight Polyvinyl Alcohols on Biodegradable Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Starch Blends," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 2, pp. 550–564, 2012.
- [65] P. Alexy *et al.*, "Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: I. Experimental design optimisation and biodegradation behaviour," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 7, pp. 801–809, 2003.
- [66] R. W. Lenz, "Biodegradable polymers," *Biopolym. I*, vol. 107, pp. 1–40, 1993.
- [67] C. A. Finch, *Polyvinyl alcohol : properties and applications*. Wiley, 1973.

- [68] C. M. Hassan and N. A. Peppas, "Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods," *Biopolym. · PVA Hydrogels, Anionic Polym. Nanocomposites*, vol. 153, pp. 37–65, 2000.
- [69] I. Moraes and G. Silva, "Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com," *Ciência e Tecnol. ...*, vol. 2008, no. 2981, pp. 738–745, 2008.
- [70] E. Szczyrba, I. Greń, and G. Bartelmus, "Enzymes involved in vinyl acetate decomposition by *Pseudomonas fluorescens* PCM 2123 strain," *Folia Microbiol. (Praha)*, vol. 59, no. 2, pp. 99–105, 2014.
- [71] S. Matsumura, N. Tomizawa, A. Toki, K. Nishikawa, and K. Toshima, "Novel Poly(vinyl alcohol)-Degrading Enzyme and the Degradation Mechanism," *Macromolecules*, vol. 32, no. 23, pp. 7753–7761, 1999.
- [72] D. Qian, G. Du, and J. Chen, "Isolation and culture characterization of a new polyvinyl alcohol-degrading strain: *Penicillium* sp. WSH02-21," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 20, no. 6, pp. 587–591, 2004.
- [73] A. Yamatsu, R. Matsumi, H. Atomi, and T. Imanaka, "Isolation and characterization of a novel poly(vinyl alcohol)-degrading bacterium, *Sphingopyxis* sp. PVA3," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 4, pp. 804–811, 2006.
- [74] E. Chiellini, A. Corti, G. Del Sarto, and S. D'Antone, "Oxo-biodegradable polymers - Effect of hydrolysis degree on biodegradation behaviour of poly(vinyl alcohol)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 12, pp. 3397–3406, 2006.
- [75] S. Matsumura, "14 – Mechanism of biodegradation," in *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, 2005, pp. 357–410.
- [76] R. Solaro, A. Corti, and E. Chiellini, "Biodegradation of poly(vinyl alcohol) with different molecular weights and degree of hydrolysis," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 11, no. 8–12, pp. 873–878, 2000.
- [77] M. S. de S. de B. Monteiro, C. L. Rodrigues, E. Miguez, and M. I. B. Tavares, "Development of Polycaprolactone/Poly(Vinyl Alcohol)/Clay Microparticles by Spray Drying," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 7, no. 10, pp. 575–592, 2016.
- [78] P. Alexy and D. Ka, "Poly (vinyl alcohol) stabilisation in thermoplastic processing," vol. 78, pp. 413–421, 2002.

- [79] J. Chen, Q. Wang, Z. Hua, and G. Du, "Research and application of biotechnology in textile industries in China," *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 40, no. 7, pp. 1651–1655, 2007.
- [80] P. Kirilov *et al.*, "Aqueous dispersions of organogel nanoparticles - Potential systems for cosmetic and dermo-cosmetic applications," *Int. J. Cosmet. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 336–346, 2014.
- [81] C. C. Demerlis and D. R. Schoneker, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)," *Elsevier Sci.*, vol. 41, pp. 319–326, 2003.
- [82] S. Kayal and R. V. Ramanujan, "Doxorubicin loaded PVA coated iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, no. 3, pp. 484–490, 2010.
- [83] M. Kokabi, M. Sirousazar, and Z. M. Hassan, "PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 3, pp. 773–781, 2007.
- [84] W. S. Dai and T. A. Barbari, "Gel-impregnated pore membranes with mesh-size asymmetry for biohybrid artificial organs," *Elsevier Sci.*, vol. 21, 2000.
- [85] B. Ubholz, S. V. E. N. S. Chröder, and A. L. M. Ihranyan, "Light scattering in poly (vinyl alcohol) hydrogels reinforced with nanocellulose for ophthalmic use," *Opt. Mater. Express*, vol. 7, no. 8, pp. 2824–2837, 2017.
- [86] M. M. Abudabbus *et al.*, "Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 104, pp. 26–34, 2016.
- [87] J. H. Park and M. R. Karim, "Electrospinning fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/ montmorillonite / silver hybrid nanofibers for antibacterial applications," *Colloid Polym Sci*, pp. 115–121, 2010.
- [88] J.-H. Lin, Z.-I. Lin, Y.-J. Pan, C.-T. Hsieh, C.-L. Huang, and C.-W. Lou, "Thermoplastic polyvinyl alcohol/multiwalled carbon nanotube composites: Preparation, mechanical properties, thermal properties, and electromagnetic shielding effectiveness," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 21, p. n/a-n/a, 2016.
- [89] N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, "One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 1518–1525, 2008.
- [90] F. W. Starr, T. B. Schröder, and S. C. Glotzer, "Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle," *Macromolecules*, vol. 35, no. 11, pp. 4481–4492, 2002.

- [91] G. D. Smith, D. Bedrov, L. Li, and O. Byutner, "A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 20, p. 9478, 2002.
- [92] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, "Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites," *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2357–2363, 2010.
- [93] C. Nethravathi, J. T. Rajamathi, N. Ravishankar, C. Shivakumara, and M. Rajamathi, "Graphite Oxide-Intercalated Anionic Clay and Its Decomposition to Graphene # Inorganic Material Nanocomposites Graphite Oxide-Intercalated Anionic Clay and Its Decomposition to Graphene - Inorganic Material Nanocomposites," *Langmuir*, no. 12, pp. 8240–8244, 2008.
- [94] B. Shen, W. Zhai, D. Lu, J. Wang, and W. Zheng, "Ultrasonication-assisted direct functionalization of graphene with macromolecules," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 11, p. 4713, 2012.
- [95] J. Liang *et al.*, "Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 14, pp. 2297–2302, 2009.
- [96] L. Jiang, X. P. Shen, J. L. Wu, and K. C. Shen, "Preparation and characterization of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 275–279, 2010.
- [97] K. W. Putz, O. C. Compton, M. J. Palmeri, S. B. T. Nguyen, and L. C. Brinson, "High-nanofiller-content graphene oxide-polymer nanocomposites via vacuum-assisted self-assembly," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 3322–3329, 2010.
- [98] Z. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, and N. A. Kotov, "Biomedical applications of layer-by-layer assembly: From biomimetics to tissue engineering," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 3203–3224, 2006.
- [99] J. Borges and J. F. Mano, "Molecular interactions driving the layer-by-layer assembly of multilayers," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 18, pp. 8883–8942, 2014.
- [100] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, "Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms," *Science*, vol. 348, no. 6233, 2015.

- [101] X. Zhao, Q. Zhang, Y. Hao, Y. Li, Y. Fang, and D. Chen, "Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly," *Macromolecules*, vol. 43, no. 22, pp. 9411–9416, 2010.
- [102] L. Ambrosio, *Biomedical composites*. Elsevier, 2009.
- [103] C. Sellam *et al.*, "High mechanical reinforcing efficiency of layered poly(vinyl alcohol) – graphene oxide nanocomposites," *Nanocomposites*, vol. 1, no. 2, pp. 89–95, 2015.
- [104] M. Goumri *et al.*, "Synthesis and characterization of nanocomposites films with graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets," *Chinese J. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 412–422, 2017.
- [105] C. Bao, Y. Guo, L. Song, and Y. Hu, "Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 36, p. 13942, 2011.
- [106] C. Li *et al.*, "Decomposition properties of PVA/graphene composites during melting-crystallization," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 119, pp. 178–189, 2015.
- [107] X. Qi, X. Yao, S. Deng, T. Zhou, and Q. Fu, "Water-induced shape memory effect of graphene oxide reinforced polyvinyl alcohol nanocomposites," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 7, pp. 2240–2249, 2014.
- [108] L. Wang *et al.*, "Ionic liquid-modified graphene/poly(vinyl alcohol) composite with enhanced properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 26, 2017.
- [109] S. V. CANEVAROLO JUNIOR, *Técnicas de caracterização de polímeros*. Artliber, 2004.
- [110] M. Al and A. Alma, "Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites Electrical Properties of Graphene Polymer," *Springer*, no. April, 2015.
- [111] P. N. Khanam, D. Ponnammma, and M. A. AL-Madeed, "Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites," in *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 25–47.
- [112] N. Katiyar and K. Balasubramanian, "Nano-heat-sink thin film composite of PC/three-dimensional networked nano-fumed silica with exquisite hydrophobicity," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, pp. 4376–4384, Dec. 2015.

ANEXOS

Anexo 1: Ficha técnica da grafite

Nacional de Grafite Ltda.

Micrograf[®] HC11
Natural Crystalline Graphite

		Valores Garantidos / Guaranteed Values	
	Unid.	Min.	Max.
Carbono - Perda ao Fogo	(%)	99,5	
Cinzas	(%)		0,5
Umidade	(%)		0,5

Granulometria - laser	Sizing - laser	
d ₅₀	(µm)	11,0

Embalagens	Packing
Bags :	4 kg
Pallets :	160 kg
Big Bags :	**

Rev.: 01 Pag.: 1/1 Data: 01/04/15

É recomendado testar as amostras, uma vez que os resultados podem divergir devido a diferentes metodologias.
 Documento controlado quando disponível no site www.grafite.com ou na intranet da Nacional de Grafite
 We strongly recommend, sample trial since results may diverge due to different methodologies
 The document is controlled when available at www.grafite.com or Nacional de Grafite's Intranet

Gerente de Gestão da Qualidade, Pesquisa e Desenvolvimento.	
Nome: Antônio Sérgio de Souza.	Assinatura:
Função: Gerente GQ&D.	
Alteração: Campo aprovação.	

Nacional de Grafite Ltda, Av. Paulista, 480 - 11º andar - Cep: 01310-904 - São Paulo/SP - Brasil - tel.: + 55 11 3289-1322 - fax + 55 11 3289-7835 - www.grafite.com

Figura 43. Ficha técnica da grafite.

Anexo 2: Imagens obtidas por SEM

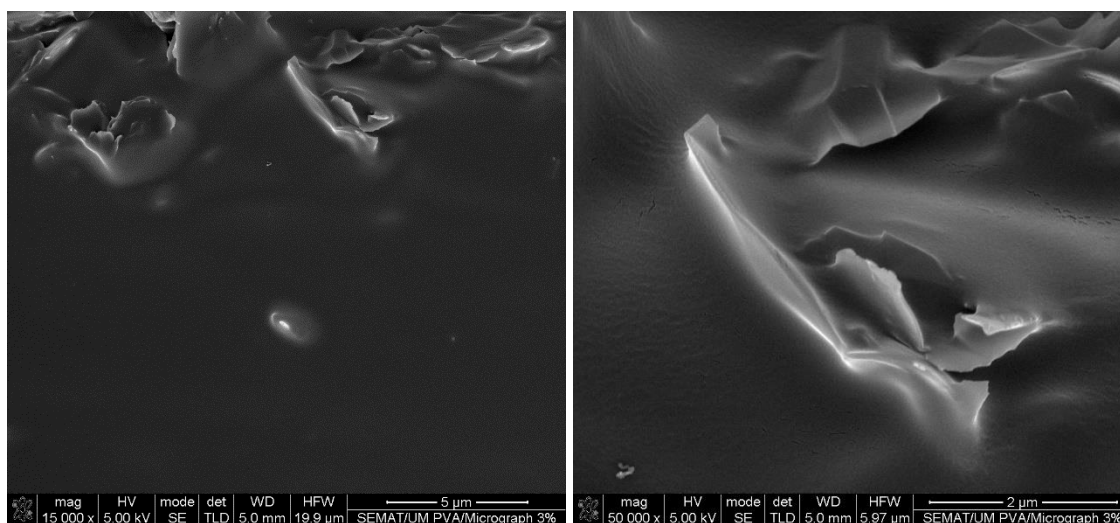


Figura 44. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf 3%.

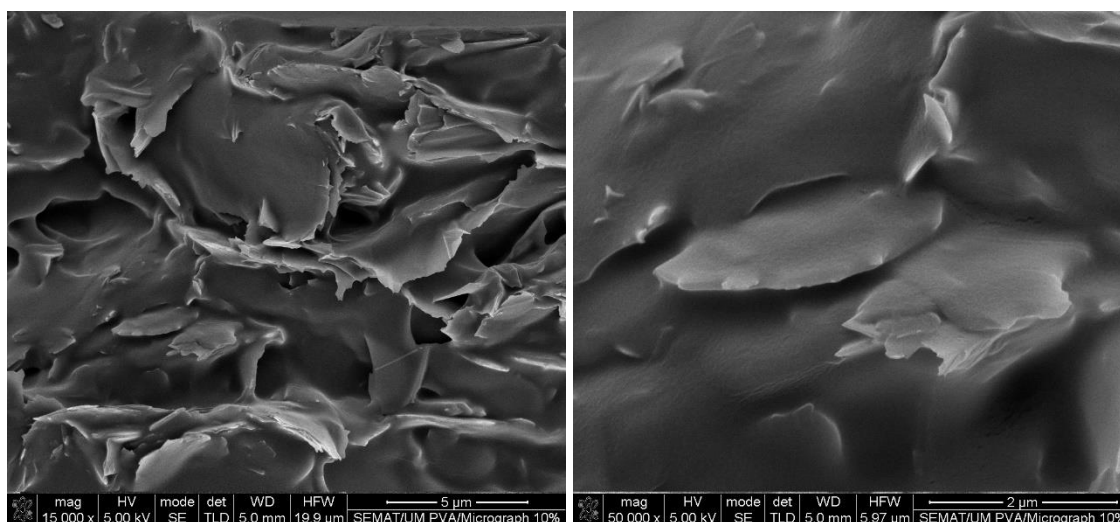


Figura 45. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf 10%.

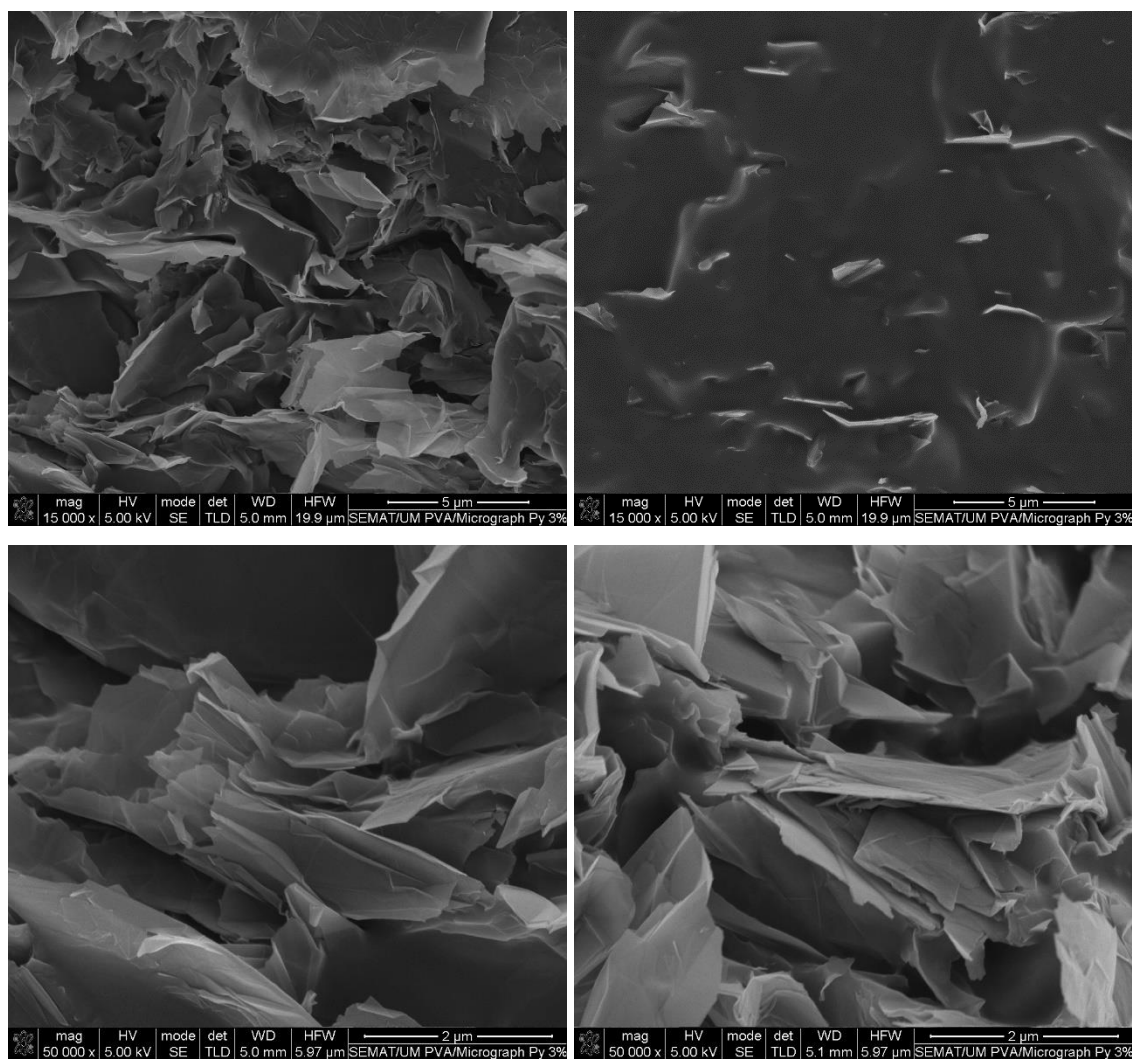


Figura 46. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf PY 3%.

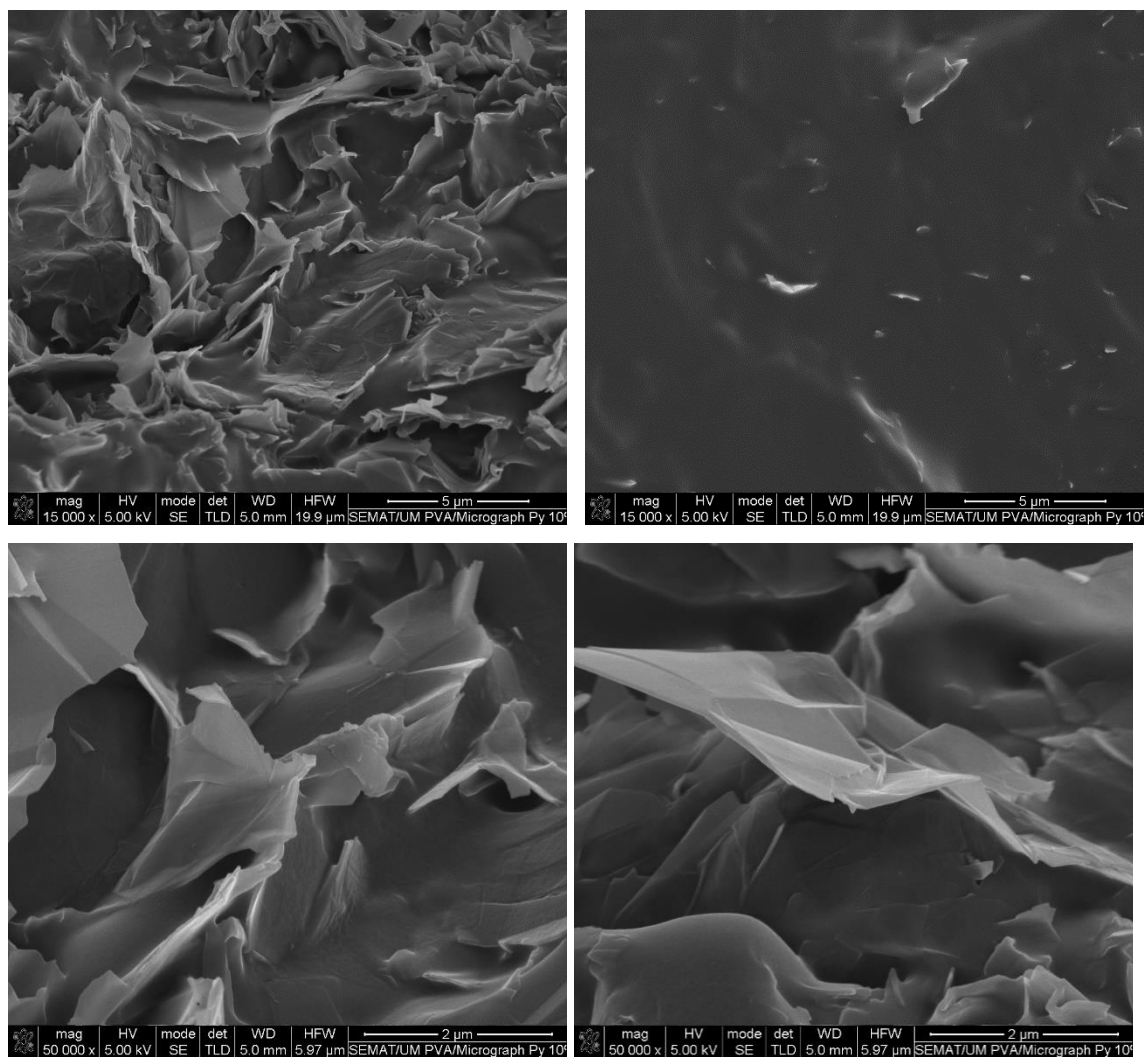


Figura 47. Imagens obtidas por SEM do compósito PVA/Micrograf PY 10%.

Anexo 3: Resultados Análise Termogravimétrica

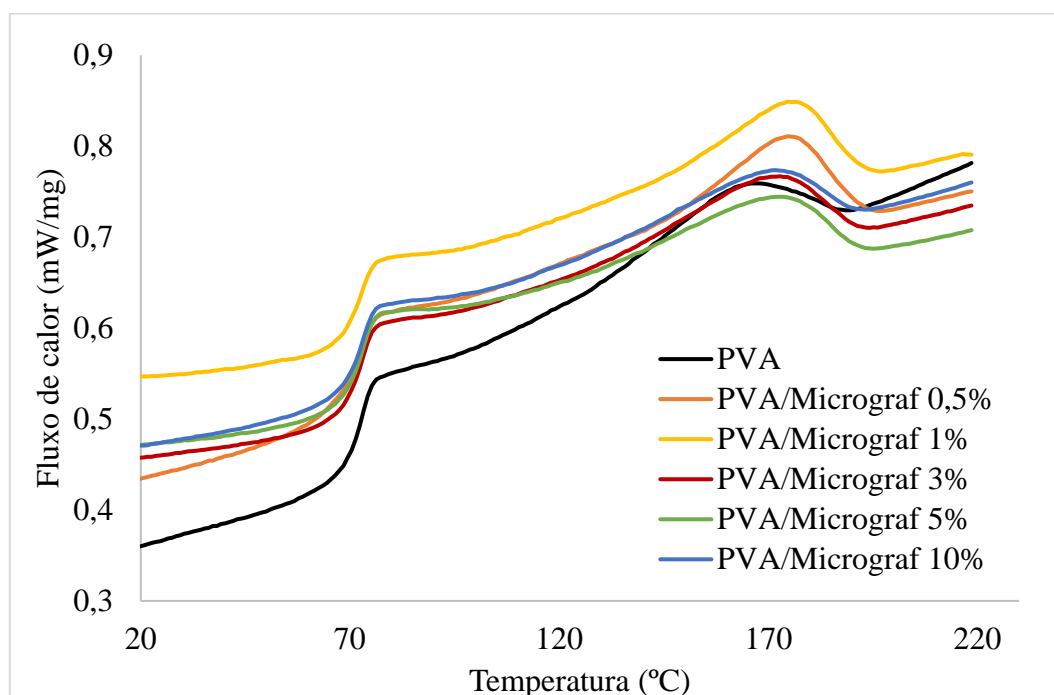


Figura 48. Curvas 2º Aquecimento do PVA e compósitos PVA/Micrograf.

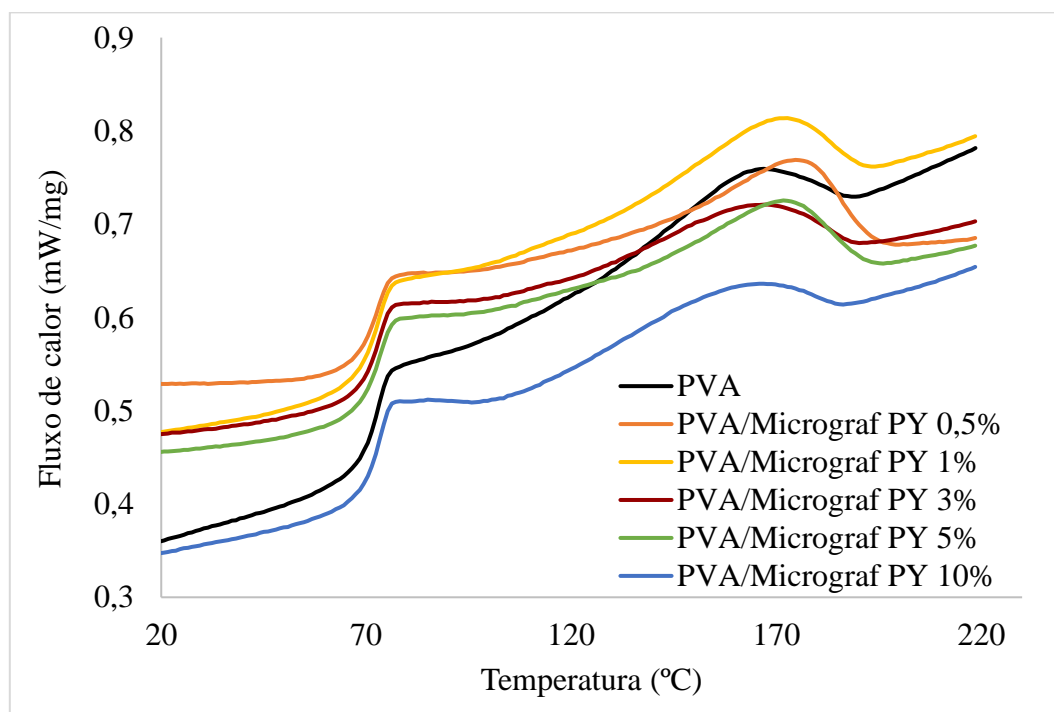


Figura 49. Curvas 2º Aquecimento do PVA e compósitos PVA/Micrograf PY.